



**Titre:** Étude des défauts apparaissant dans les aménagements intérieurs  
Title: des avions d'affaires

**Auteur:** Émilie Charette  
Author:

**Date:** 2013

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Charette, É. (2013). Étude des défauts apparaissant dans les aménagements intérieurs des avions d'affaires [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal].  
Citation: PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1122/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/1122/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Eduardo-Antonio-Julian Ruiz  
Advisors:

**Programme:** Génie mécanique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES DÉFAUTS APPARAISSANT DANS LES AMÉNAGEMENTS  
INTÉRIEURS DES AVIONS D’AFFAIRES

ÉMILIE CHARETTE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L’OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉCANIQUE)

AVRIL 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DES DÉFAUTS APPARAISSANT DANS LES AMÉNAGEMENTS INTÉRIEURS  
DES AVIONS D’AFFAIRES

présenté par : CHARETTE Émilie

en vue de l’obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d’examen constitué de :

M. ACHICHE Sofiane, Ph.D., président

M. RUIZ Eduardo Antonio Julian, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. VIRGILIO Nick, Ph.D., membre

## DÉDICACE

*À la mémoire de*

*Ma tante Réjeanne (1939-2012) et de mon ami Antoine (1988-2012)*

*Qui nous ont quittés pendant l'écriture de ce mémoire.*

*«Pour ceux qui nous quittent et ceux qui restent,*

*Gardez un œil sur nous pendant que l'on vous garde dans nos cœurs»*

## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le Professeur Edu Ruiz, pour son encadrement, son soutien et sa disponibilité tout au long de cette maîtrise. Merci de m'avoir fait confiance pour ce projet extrêmement motivant.

Je voudrais également remercier le Professeur François Trochu pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe du CCHP pour réaliser ce projet.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Edith Roland Fotsing et Catherine Billotte-Cabre pour leurs précieux conseils, leur expérience incomparable et le soutien apporté au cours du projet. J'ai beaucoup appris à vos côtés.

Je voudrais remercier les partenaires industriels qui ont participé à ce projet. Merci pour votre professionnalisme, votre expertise, votre ouverture d'esprit, votre disponibilité incroyable et la confiance que vous m'avez témoignée.

Je voudrais spécialement remercier Daniel Grenier du *CRIQ* pour nous avoir gentiment fourni les équipements nécessaires au vieillissement hygrothermique et à la caractérisation mécanique. Votre expertise m'a été d'une grande aide.

Je remercie tous mes collègues du CCHP autant pour les belles discussions que pour l'aide apportée lorsque j'en avais besoin. Un merci particulier à Farida Bensadoun pour sa confiance accordée lors de mon PI3 quelques années auparavant. Merci de m'avoir initiée aux composites. Je tiens aussi à remercier mes partenaires de cours Audrey Favre et Joffrey Renaud ainsi que mes collègues de bureau Amir Fanaei et Cédric Pupin. Merci aussi à Christian Charles Martel pour son soutien technique.

Finalement, je remercie du fond du cœur ma famille et mes amies pour leur soutien constant depuis le tout début de cette aventure. Je ne pouvais pas passer sous le silence Lise, Christian, Cristina, Pierre-Olivier, Gisèle, Serge, Rachel, Geneviève et Isabelle, merci d'avoir été là pour moi.

## RÉSUMÉ

La constante évolution dans le domaine aéronautique a mené de nos jours l'utilisation de nouveaux matériaux plus légers et résistants que les matériaux traditionnels. Par exemple, les ameublements intérieurs des avions d'affaires sont maintenant construits à partir d'un assemblage de panneaux composites sandwichs recouvert d'un placage en bois qui combine l'esthétisme à la légèreté. L'assemblage et la fixation au fuselage de ces meubles se font par l'introduction de dispositifs de fixation à l'intérieur des panneaux composites sandwichs. En effet, des inserts métalliques sont collés dans l'âme du panneau composite sandwich à l'aide d'une résine époxy. Cependant, des défauts apparaissent fréquemment à la surface visible des ameublements au niveau des zones de fixation des panneaux composites. Ces défauts sont visibles soit lors de la fabrication de l'assemblage ou bien en plusieurs mois après la mise en service de l'avion, ce qui induit des frais de réparation importants au fabricant. Les défauts peuvent être de nature mécanique (déformation due à un serrage excessif), de nature chimique (expansion thermique ou retrait de l'adhésif époxy) ou hygrothermique (à cause des changements des conditions environnementales auxquelles sont exposées les structures aéronautiques).

L'objectif de ce projet de maîtrise est l'étude de l'apparition de défauts de sources chimique et hygrothermique qui ont lieu lors du vieillissement des ameublements intérieurs. Cette étude vise plus particulièrement à identifier et à quantifier les phénomènes donnant lieu à l'apparition des défauts de surface dans l'ameublement intérieur des avions d'affaires. Le présent projet de recherche constitue la première partie d'un projet parrainé par le *CRIAQ* et le *CRSNG*.

Ce projet de maîtrise a été divisé en trois parties dans le but d'étudier la problématique dans un niveau de complexité croissant puisque la combinaison de plusieurs matériaux donne lieu à différents phénomènes entrecroisés pouvant être responsables de l'apparition des défauts.

Une première étude a permis de caractériser séparément les différents matériaux composant l'assemblage. Cette première partie vise l'étude thermique, rhéologique et mécanique des résines époxy ainsi que les propriétés mécaniques des panneaux composites sandwichs. Il a été constaté que les deux adhésifs utilisés pour coller les inserts métalliques dans les panneaux composites sont très différents tant au niveau de leurs cinétiques de polymérisation que leurs propriétés mécaniques.

La seconde étude a permis d'analyser l'influence des conditions environnementales sur l'un des adhésifs époxy utilisés, ainsi que sur les panneaux composites à structures sandwichs pris séparément. L'humidité et la température peuvent causer une déformation non négligeable sur les différents matériaux d'où l'importance de connaître leurs influences séparément.

Finalement, la troisième étude concerne l'influence des conditions environnementales sur une structure combinant les différents matériaux. Des panneaux échantillons comprenant des zones de fixation (insert plus résine) ont été fabriqués en usine selon une méthodologie et un ordre de fabrication précis. Par la suite, ces échantillons ont subi un vieillissement accéléré en température et en humidité. À l'aide d'un instrument de déflectométrie, les variations locales de courbures peuvent être identifiées et liées aux conditions de vieillissements.

Une corrélation entre les résultats de caractérisation des matériaux, les effets du vieillissement et la sévérité des défauts des surfaces a pu être effectuée, permettant ainsi une meilleure compréhension des mécanismes qui sont à la source de ces défauts. Des recommandations ont par la suite été effectuées pour veiller à minimiser la formation de ces défauts dès la préparation des matériaux jusqu'au vieillissement.

Ce projet de maîtrise, effectué dans un cadre industriel avec la collaboration du *Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ)*, de *3M Canada* et de la *Chaire de recherche sur les composites hautes performances (CCHP)* du département de génie mécanique de l'École Polytechnique de Montréal, met en lumière l'importance du choix des procédés et des matériaux lors de la fabrication des structures composites.

## ABSTRACT

The evolution of the aeronautic industry led to the development of new materials for these high performance applications. Among other examples, composite sandwich structures are increasingly used for interior body panels of business airplanes. These structures are assembled and fixed to the fuselage using metallic inserts bonded inside the sandwich panels with an epoxy resin adhesive. A thin film of wood veneer covers the visible side of interior furniture in order to bring sophistication and esthetic to the interior design. However, due to multiple factors, surface defects frequently appear on the veneered side of the panel where inserts are located. Moreover the defects tend to appear months after the airplane delivery causing costly reparations. The sources of defects can be mechanical (deformation due to an excessive tightening), chemical (shrinkage of the epoxy adhesive) or the result of hygrothermal exposition. It is therefore important to understand the source of such surface defects and ultimately prevent or control their appearance.

The present thesis deals with defects from chemical and hygrothermal sources appearing on the composite panels used on the interior body of business jets after aging. The main objective was to identify and quantify phenomena causing the defects on the interior panels of business planes. This research project is the first part of a project sponsored by *CRIAQ* and *NSERC*.

The interaction of several materials can lead to various phenomena causing the apparition of surface defects. The project was thus divided into three parts in order to study an increasingly complex problem. The first study deals with the characterization of the different constitutive materials taken separately. This first part focused on thermal, rheological and mechanical aspects of epoxy adhesives. It was shown that the two adhesives used have different mechanical properties and cure kinetic reactions. In addition, the mechanical properties of sandwich composites panels were studied.

The second study focused on the analysis of hygrothermal influence on the adhesive and the composite sandwich panels taken separately. Humidity and temperature can have an important effect on the constitutive materials, it is therefore important to know their influence.

Finally, the third part deals with the influence of hygrothermal aging on a structure combining all the different materials. Sample panels including fixing zones (insert and resin) were made at the industrial partner's facility according to the industrial procedure. Subsequently, the samples have



undergone an accelerated aging. By using deflectometry system, changes in local curvatures with respect to the aging conditions were observed.

A correlation between the material characterization results, the aging effects and the surface defect gravity was performed to evaluate the sources and the occurrence of defects. Recommendations have also been made to ensure the project continuity.

This project, carried out in an industrial context with the collaboration of *Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ)*, *3M Canada* and the *Chaire de recherche sur les composites hautes performances (CCHP)* of the department of mechanical engineering of École Polytechnique de Montréal, highlights the importance of the choice of methods and materials in the manufacturing of composite structures.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XXI
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	6
1.1 Panneaux composites à structure sandwich .....	6
1.1.1 Propriétés mécaniques des structures sandwichs .....	7
1.1.2 Introduction d'inserts dans les panneaux sandwichs.....	8
1.2 Les adhésifs .....	9
1.2.1 Cinétique de polymérisation des polymères thermodurcissables.....	11
1.2.2 Modèles cinétiques .....	13
1.2.3 Système époxy.....	16
1.2.4 Effet de l'humidité sur la polymérisation des résines époxy .....	17
1.3 Caractérisation des résines époxy .....	19
1.3.1 Calorimétrie à balayage différentiel .....	19
1.3.2 Rhéologie .....	23
1.3.3 Analyses thermomécaniques .....	27
1.4 Vieillissement hygrothermique .....	29
1.4.1 Résine époxy .....	29

1.4.2	Panneaux composites sandwich .....	32
1.5	Analyse des défauts de surface par déflectométrie .....	34
1.5.1	Principe de déflectométrie [87, 88] .....	34
CHAPITRE 2 MATÉRIAUX, INSTRUMENTS DE CARACTÉRISATION ET DE TESTS MÉCANIQUES .....		37
2.1	Matériaux utilisés .....	37
2.2	Instruments .....	37
2.2.1	Machine de Traction Électromécanique.....	38
2.2.2	Chambres hygrothermiques.....	40
2.2.3	Calorimètre à balayage différentiel (DSC).....	41
2.2.4	Analyseur thermomécanique.....	43
2.2.5	Analyseur de surface Ondulo .....	44
2.2.6	Rhéomètre .....	46
CHAPITRE 3 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET CHIMIQUES À TEMPERATURE AMBIANTE DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX CONSTITUANT LA ZONE DE FIXATION .....		49
3.1	Plan d'expériences.....	49
3.2	Caractérisation des résines époxy .....	50
3.2.1	Calorimétrie à balayage différentiel .....	50
3.2.2	Analyses thermomécaniques .....	84
3.2.3	Analyses rhéologiques.....	94
3.3	Essais de flexion 3 points des panneaux sandwich .....	99
3.4	Essais de traction des peaux .....	101
3.5	Conclusion du chapitre.....	103

CHAPITRE 4	EFFET DE L'HUMIDITÉ ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX CONSTITUANT LES ZONES DE FIXATION.....	104
4.1	Plan d'expériences.....	104
4.2	Effet de l'humidité sur la polymérisation de la résine époxy.....	105
4.3	Effet du vieillissement sur les propriétés chimiques et mécaniques de la résine époxy polymérisée ( $\alpha=0,8$ ) .....	112
4.4	Effet du vieillissement sur les panneaux composites sandwichs .....	119
4.5	Effet du vieillissement sur les peaux composites.....	123
4.6	Conclusion du chapitre.....	126
CHAPITRE 5	EFFET DE L'HUMIDITÉ ET DE LA TEMPÉRATURE SUR DES PANNEAUX CONTENANT DES ZONES DE FIXATION.....	127
5.1	Plan d'expériences et méthodologie.....	127
5.2	Analyse <i>Ondulo</i> .....	131
5.3	Effet du perçage et de l'injection .....	133
5.4	Effet de la température .....	134
5.5	Effet de l'humidité .....	136
5.6	Effet combiné .....	137
5.7	Conclusion.....	138
CHAPITRE 6	DISCUSSION.....	140
6.1	Discussion sur l'effet de l'humidité sur la polymérisation de la résine époxy .....	140
6.2	Discussion sur l'effet du vieillissement hygrothermique sur une résine polymérisée ( $\alpha=0,8$ ).....	142
6.3	Discussion sur l'effet du vieillissement hygrothermique sur les panneaux sandwich ....	144
CHAPITRE 7	DISCUSSION GLOBALE ET COMPARAISON ENTRE LES ÉTUDES ..	146
	PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS.....	149

TRANSFERT DE TECHNOLOGIE .....	151
CONCLUSION .....	152
BIBLIOGRAPHIE .....	154

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Types d'adhésif.....	11
Tableau 1-2: Modèles cinétiques phénoménologiques et mécanistiques.....	15
Tableau 1-3: Modèles rhéologiques de prédiction de la viscosité. ....	26
Tableau 2-1: Résumé des instruments utilisés et des propriétés mesurées. ....	48
Tableau 3-1: Résultats des essais en MDSC de l'adhésif 1 (rampes dynamiques).....	56
Tableau 3-2: Résultats de $T_g$ ultime de l'adhésif 1 en M-DSC. ....	57
Tableau 3-3: Résultats des essais M-DSC isothermes de l'adhésif 1. ....	59
Tableau 3-4: Résultats des essais en M-DSC de l'adhésif 2 (rampes dynamiques). ....	62
Tableau 3-5: Résultats de $T_{g\text{partielle}}$ et d'enthalpie résiduelle $\Delta H_{res}$ pour les cuissons isothermes de l'adhésif 2.....	62
Tableau 3-6: Paramètres du modèle de Di Benedetto pour l'adhésif 2.....	63
Tableau 3-7: Résumé des valeurs importantes obtenues lors des essais en calorimétrie.....	64
Tableau 3-8: Enthalpies de réaction pour un temps de <b>mélange de 0,5 min</b> dans une cartouche de 2,5 oz. ....	69
Tableau 3-9 : Enthalpies de réaction pour un temps de <b>mélange de 1 min</b> dans une cartouche de 2,5 oz. ....	70
Tableau 3-10: Enthalpies de réaction pour un <b>mélange de 2 min</b> dans une cartouche de 2,5 oz..	71
Tableau 3-11: Enthalpies de réaction pour un <b>mélange de 5 min</b> dans une cartouche de 2,5 oz..	72
Tableau 3-12: Enthalpies de réaction pour un <b>mélange de 5 min</b> dans une cartouche de 8 oz.....	75
Tableau 3-13: Enthalpies de réaction pour un <b>mélange de 7 min</b> dans une cartouche de 8 oz.....	76
Tableau 3 -14: R ésultats d' enthalpie de r éaction e t de t empérature de t ransition vi treuse pour l'adhésif 1 post cuit. ....	82
Tableau 3 -15: R ésultats d' enthalpie de r éaction e t de t empérature de t ransition vi treuse pour l'adhésif 2 post cuit. ....	83

Tableau 3 -16: Résultats d'enthalpie de réaction et de température de transition vitreuse des adhésifs 1 et 2 suite à une post cuisson et pour une polymérisation complète en DSC. ....	83
Tableau 3-17: Résultats des analyses par DMA de la zone linéaire de contraintes/déformations. ....	86
Tableau 3-18: Modules de conservation $E'$ et $Tg_{DMA}$ (déterminée par <i>onset</i> ) pour les adhésifs 1 et 2. ....	90
Tableau 3-19: Amplitudes de déplacement et modules d'Young pour les adhésifs 1 et 2 encastres. ....	91
Tableau 3-20: Résultats des calculs de $Tg$ et des modules élastiques. ....	92
Tableau 3-21: Résultats de mesure de la viscosité en cisaillement pour l'adhésif 1. ....	96
Tableau 3-22: Résultats de mesure de la viscosité pour un taux de cisaillement fixé pour l'adhésif 2. ....	98
Tableau 3-23: Conditions de stabilisation pour les peaux et les panneaux sandwichs références. ....	100
Tableau 3-24: Résultats des essais en flexion 3 points. ....	101
Tableau 3-25: Résultats des essais de traction. ....	103
Tableau 4-1: Conditions de vieillissement. ....	108
Tableau 4-2: Enthalpies résiduelles obtenues selon les différentes conditions de vieillissement. ....	109
Tableau 4-3: Modules d'Young, températures de transition vitreuse et module de conservation obtenus lors des essais thermomécaniques. ....	111
Tableau 4-4: Conditions de vieillissement des échantillons de résine préalablement polymérisés. ....	113
Tableau 4-5: Valeurs importantes de degré de polymérisation et de $Tg$ . ....	115
Tableau 4-6 : Résultats de degrés de polymérisation et de températures de transition vitreuse selon les conditions environnementales imposées. ....	116
Tableau 4-7: Résultats des modules d'Young, de température de transition vitreuse et de modules de conservation selon les conditions environnementales imposées. ....	118

Tableau 4-8: Conditions de vieillissement. ....	119
Tableau 4-9: Résultats de résistance ultime de cisaillement dans l'âme (direction W).....	123
Tableau 4-10: Module en traction des peaux selon le conditionnement. ....	125
Tableau 5-1: Procédure de vieillissement. ....	130
Tableau 6-1: Résumé des effets du vieillissement sur l'adhésif et sur les panneaux composites sandwichs. ....	145



## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Panneau sandwich. ....	6
Figure 1 -2: a ) Structure du nid d'abeille et directions caractéristiques b) panneau composite sandwich et directions caractéristiques. ....	7
Figure 1-3: a) Flexion 3 points b) Section transversale. ....	8
Figure 1-4: Types de dispositifs de fixation et d'inserts (adaptation de [8]). ....	9
Figure 1-5: Présentation d'un fluide a) non mouillant et b) d'un fluide mouillant. ....	9
Figure 1-6: Diamètres des différents liens moléculaires lors de la polymérisation. ....	13
Figure 1-7: Molécule d'époxy DGEBA. ....	16
Figure 1-8: Réaction entre un amine primaire et un groupe époxy. ....	17
Figure 1-9: Réaction entre le groupe hydroxyle et un deuxième groupe époxy. ....	17
Figure 1-10: Détermination de la Tg par calorimétrie différentielle. ....	22
Figure 1-11: Variation de E' avec la température. ....	28
Figure 1 -12 : Schéma expliquant la formulation mathématique du principe de déflectométrie (adapté de [89]). ....	36
Figure 1-13: Rayon de courbure d'une surface. ....	36
Figure 2-1: Machine de traction <i>Instron 4206</i> du <i>CRIQ</i> . ....	39
Figure 2-2: Chambres environnementales <i>Thermotron</i> du <i>CRIQ</i> . ....	40
Figure 2-3: Chambre de croissance double <i>Conviro</i> du <i>CRIQ</i> . ....	41
Figure 2-4: DSC Q2000 de TA Instruments du <i>CCHP</i> . ....	42
Figure 2-5: DMA Q800 de TA Instruments du <i>CCHP</i> . ....	43
Figure 2-6: Schéma des fixations utilisées dans la DMA a) flexion 3 points et b) Dual Cantilever [91]. ....	44
Figure 2-7: Technologie Ondulo [93]. ....	45
Figure 2-8: Rhéomètre MCR 501 d'Anton-Paar du <i>CCHP</i> . ....	46

Figure 2-9: Géométrie à plaques parallèles.....	46
Figure 3 -1: Plan d'expérience de la caractérisation des matériaux à température et humidité ambiante. ....	50
Figure 3-2: Analyse en M-DSC pour mesurer l'enthalpie de réaction et l'enthalpie résiduelle des adhésifs.....	52
Figure 3-3: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 1 en fonction du taux de chauffage appliqué en MDSC. ....	53
Figure 3 -4: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 1 en fonction de la température.....	54
Figure 3-5 : Calcul de $T_{g_{ultime}}$ et $T_{g0}$ par le point d'inflexion de la courbe de flux réversible.....	55
Figure 3-6: Enthalpies de réaction associées à une polymérisation dynamique (échantillon E3), à un cycle isotherme de 24 heures à 15 °C (échantillon E35) et un cycle isotherme de 24 heures à 35 °C (échantillon E36).....	59
Figure 3-7: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 2 mesurée par M-DSC en fonction du taux en chauffage. ....	60
Figure 3 -8: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 2 en fonction de la température.....	61
Figure 3 -9: Calcul de la $T_{g_{ultime}}$ de l'adhésif 2 avec le point d'inflexion de la courbe de flux réversible en M-DSC.....	61
Figure 3 -10: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation et modélisation selon l'équation de Di Benedetto pour l'adhésif 2. ....	63
Figure 3-11: Cartouche en plastique d'adhésif 2 contenant la résine et le catalyseur (durcisseur). ....	65
Figure 3 -12: Divisions réalisées dans les cartouches de a) 2,5 oz b) 8 oz afin d'étudier la variabilité du mélange. ....	67
Figure 3-13: Comparaison des différentes zones et temps de mélange pour une cartouche de 2,5 oz. ....	73

Figure 3-14: Comparaison des différentes zones et temps de mélange pour les cartouches de 8 oz.	77
Figure 3 -15: Évolution du degré de polymérisation de l'adhésif 1 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.	79
Figure 3 -16: Évolution de la température de transition vitreuse de l'adhésif 1 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.	79
Figure 3 -17: Évolution du degré de polymérisation de l'adhésif 2 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.	80
Figure 3 -18: Évolution de la température de transition vitreuse de l'adhésif 2 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.	80
Figure 3 -19: Détermination de la zone linéaire pour un test DMA en flexion 3 points pour l'adhésif 1.	87
Figure 3 -20: Évolution des modules élastiques et visqueux et de $T_{\alpha}$ en fonction de la température pour l'adhésif 1. Essais en flexion 3 points.	88
Figure 3 -21: Évolution des modules élastique et visqueux et de $T_{\alpha}$ en fonction de la température pour l'adhésif 2. Essai en flexion 3 points.	89
Figure 3-22 : Photos des échantillons de l'adhésif 1 (jaune) et l'adhésif 2 (noire) après un essai dynamique en température en DMA.	90
Figure 3 -23: Évolution des modules élastique et visqueux et de $T_{\alpha}$ en fonction de la température pour l'adhésif 1. Essais en <i>Dual Cantilever</i> .	92
Figure 3 -24: Évolution des modules élastique et visqueux et de $T_{\alpha}$ en fonction de la température pour l'adhésif 2. Essais en <i>Dual Cantilever</i> .	93
Figure 3 -25: Illustration de la compilation de mesures en rhéologie pour un temps $t_{\text{chrono}}$ identique.	95
Figure 3-26: Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour l'adhésif 1.	97
Figure 3-27: Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour l'adhésif 2.	98
Figure 3-28: a) Représentation du nid d'abeille b) Sens de coupe des panneaux.	100

Figure 4-1: Plan d'expériences de l'effet de l'humidité et de la température sur les composants de l'assemblage.....	105
Figure 4-2: Moule en silicone. ....	108
Figure 4 -3: P ourcentage d'e au a bsorbée pa r l a r ésine e n f onction d e l 'humidité pour une température de 23 °C. ....	110
Figure 4-4: Masse d'eau absorbée par la résine en fonction de la température pour deux valeurs d'humidité relative. ....	114
Figure 4 -5: Masse d 'eau a bsorbée pa r l a r ésine e n f onction de l 'humidité r elative pour de ux valeurs de température. ....	115
Figure 4-6: Ruban d'étanchéité 3M toutes saisons 8067 [94].....	120
Figure 4-7: Panneau sandwich avec points de mesure d'épaisseur. ....	121
Figure 4-8: Masse d'eau absorbée par les panneaux sandwich en fonction de la température pour deux valeurs d'humidité relative.....	121
Figure 4-9: Masse d'eau absorbée par les panneaux sandwich en fonction de l'humidité relative pour deux valeurs de Température. ....	122
Figure 4-10: Masse d'eau absorbée par les peaux en fonction de la température pour deux valeurs d'humidité relative. ....	124
Figure 4 -11: Masse d'eau a bsorbée pa r l es p eaux e n fonction de l 'humidité r elative pour de ux valeurs de température. ....	125
Figure 5-1: Plan d'expérience de l'effet de l'humidité et de la température sur l'assemblage. ...	128
Figure 5-2: Panneau échantillon.....	129
Figure 5-3: Surface où il y a apparition des défauts et forme typique des défauts (adaptation de [8]). ....	129
Figure 5-4: Deux zones observées. ....	131
Figure 5 -5: R ésultats de l 'observation av ec l 'Ondulo des d eux z ones d e d éfauts a) P anneau complet b) Zone de défaut dense (3 inserts) c) Zone de défaut unitaire (1 insert).....	132
Figure 5-6: a) Zone de défaut unitaire b) Coupe transversale du défaut à partir du profil. ....	132

Figure 5-7: Défaut causé par le perçage.....	133
Figure 5-8: Position de l'insert dans le trou et zones riches en résine. ....	134
Figure 5-9: Défaut et coupe transversale du défaut après l'injection et la polymérisation pendant 24 heures de la résine. ....	134
Figure 5 -10: Évolution du défaut a ) a près le perçage b) 24 heures après l'injection c ) a près vieillissement à 25 °C, 0 %HR pour 1 semaine d) 3 semaines et e) 5 semaines.....	135
Figure 5-11: Évolution du défaut après un vieillissement à 60 °C, 0 %HR pour a) 1 semaine b) 3 semaines et c) 5 semaines d) Coupe transversale du défaut après 3 semaines.....	136
Figure 5 -12: Évolution du défaut a ) a près le perçage b) 24 heures après l'injection c ) a près vieillissement à 25 °C, 80 %HR pour 1 semaine d) 3 semaines et e) 5 semaines.....	137
Figure 5-13: Évolution du défaut suite à un vieillissement à 60 °C,80 %HR pour a) 1 semaine et b) 3 semaines. ....	138
Figure 5-14 : Évolution des défauts de surface suite aux différentes étapes de fabrication et de vieillissement.....	139

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

### Alphabet latin

A	Énergie d'activation
A	Constantes du modèle rhéologique Castro-Macosko établies expérimentalement
$A_\eta$	Constantes du modèle rhéologique Castro-Macosko établies expérimentalement
B	Constantes du modèle rhéologique Castro-Macosko établies expérimentalement
b	largeur d'un panneau sandwich (mm)
$C_1$	Constante du modèle rhéologique Williams-Landel-Ferry
$C_2$	Constante du modèle rhéologique Williams-Landel-Ferry
CRIQ	Centre de Recherche Industriel du Québec
$C_p$	Capacité thermique
c	Épaisseur de l'âme d'un panneau sandwich (mm)
DGEBA	Bisphenol A diglycidyl ether
DMA	Analyseur thermomécanique
DSC	Calorimètre à balayage différentiel
d	Épaisseur d'un panneau sandwich (mm)
$d\alpha/dt$	Vitesse de réaction de polymérisation
$dH/dt$	Flux de chaleur
E	Module d'Young (MPa)
$E'$	Module de conservation (MPa)
$E''$	Module de perte (MPa)
$E_\eta$	Constantes du modèle rhéologique Castro-Macosko établies expérimentalement
$E_\eta, \Delta E_\eta$	Énergie d'activation du fluide
$E_k, \Delta E_k$	Énergie d'activation de la polymérisation

$f$	Fréquence spatiale
$\frac{F_{\alpha}}{F_m}$	Ratio de mobilité à un degré $\alpha$ donné (souvent nommé $\lambda$ )
$F_s^{ult}$	Résistance ultime en cisaillement de l'âme (MPa)
$G$	Énergie libre de Gibbs
HR	Humidité relative
$H_T, \Delta H_T$	Enthalpie Totale
$H_{res}, \Delta H_{res}$	Enthalpie résiduelle
$H_{iso}, \Delta H_{iso}$	Enthalpie obtenu à la suite d'une isotherme
$H, \Delta H$	Enthalpie
$h(t)$	Enthalpie de réaction mesuré
$I_0$	Concentration initiale d'initiateur
$I_d$	Temps d'inhibition
$I_i, I_f, I_0$	Intensité diffusée par la lumière
$k_{xx}, k_{yy}, k_{xy}$	Courbure
$K$	Constante de vitesse de réaction
$K_1, K_2$	Constantes de vitesse de réaction
$K_3, K_4$	Constantes de vitesse de réaction
$K_{ref}$	Constante de vitesse de réaction de référence
$k_x$	Constante de vitesse de réaction
$L$	Direction longitudinale du nid d'abeille
LVE	zone linéaire élastique
$l$	Position de la mâchoire supérieure
$l_0$	Espace initiale entre les mâchoires
$M(t)$	Pourcentage de masse d'eau absorbée par la résine

MDSC	Calorimètre à balayage différentiel Modulé
m	Constantes du modèle Kamal-Sourour
m	Paramètre de la loi de puissance
n	Ordre du modèle
n	Constante du modèle de Opalicki et Kenny
n	Indice de la loi de puissance
n	Constantes du modèle Kamal-Sourour
P	Pression
P	Charge appliquée sur la poutre (N)
$P_{\max}$	Force maximale avant rupture (N)
Q	Transfert de chaleur dans le système
$\dot{Q}$	Flux de chaleur générée
R	Constante universelle des gaz parfaits
$R_x, R_y$	Rayon de courbure
Ra	Rugosité arithmétique moyenne
S	Longueur entre les appuis (mm)
S	Entropie du système
T	Température
$T_{\max}$	Température maximale atteinte lors de la polymérisation
$T_{\text{ref}}$	Température de référence
$T_g$	Température de transition vitreuse
$T_{g\infty}, T_{g\text{ultime}}$	Température de transition vitreuse ultime
$T_{g0}$	Température de transition vitreuse du monomère de résine
$T_{g\text{DMA}}$	Température de transition vitreuse mesurée avec l'analyseur thermomécanique



$T_{g\text{partielle}}$	Température de transition vitreuse associée à un degré de polymérisation
$t$	Épaisseur des peaux d'un panneau sandwich (mm)
$t$	Temps
$t_{\text{chrono}}$	Temps mesuré avec le chronomètre
$U$	Énergie d'activation du fluide
$U$	Énergie interne
$U$	Constante du modèle de Shanku et Al.
$\vec{U}, \vec{u}$	Champs des déplacements
$\Delta U$	Les changements dans l'énergie interne
$V$	Volume de l'échantillon
$W$	Direction de collage du nid d'abeille
$W_{\text{finale}}$	Masse de résine après le vieillissement
$W_{\text{initiale}}$	Masse de résine avant le vieillissement
$W_{\text{mec}}$	Travail mécanique
WLF	Modèle Williams-Landel-Ferry
% massique	Pourcentage massique

### Alphabet Grec

$\alpha$	Degré de polymérisation
$\alpha_{\text{iso}}$	Degré de polymérisation suite à une isotherme
$\alpha_c$	Degré de polymérisation au point de gel
$\alpha_g$	Degré de polymérisation au point de gel
$\beta$	Ratio d'initiateur
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement ( $s^{-1}$ )

$\delta$	Angle de déphase (°)
$\Delta E$	Énergie d'activation
$\Delta l$	Déplacement
$\varepsilon$	Déformation (mm/mm)
$\frac{\varepsilon_{\alpha}}{\varepsilon_m}$	Ratio d'énergie de réticulation
$\eta$	Viscosité (Pa*s)
$\eta^*$	Viscosité complexe
$\eta_g$	Viscosité à $T_g$
$\eta_o$	Viscosité à une température donnée
$\eta_{\infty}$	Viscosité
$\lambda$	Paramètre du modèle de DiBenedetto
$\mu$	Viscosité
$\sigma$	Contrainte (MPa)
$\omega$	Fréquence (Hz)
$\phi$	Déphasage des franges lumineuses
$\theta_x, \theta_y$	Pente locale

## INTRODUCTION

L'industrie des avions d'affaires fait partie d'un marché où l'efficacité, le luxe et les affaires se côtoient. Les avions sont construits à l'image de leur propriétaire et rien n'est laissé au hasard. Dans l'industrie aéronautique, le poids est un enjeu important et le marché des avions d'affaires n'en fait pas exception. Afin de diminuer la masse de l'avion, la structure est souvent reconsidérée dans le but, entre autres, d'économiser du carburant. Certaines composantes métalliques sont remplacées par des matériaux composites et l'ameublement intérieur n'échappe pas à cette tendance d'économie de poids. Afin d'apporter le cachet nécessaire à l'ameublement des avions les plus luxueux, le bois était anciennement utilisé. Il est maintenant remplacé par des structures composites sandwichs recouvertes d'un placage en bois qui combinent beauté, légèreté et bonnes propriétés mécaniques.

Les structures composites à l'intérieur d'un avion nécessitent d'être assemblées et attachées au fuselage, soit par boulonnage, collage ou par l'introduction de dispositifs de fixation à l'intérieur de ces pièces. Dans le but de minimiser l'ajout de masse, ces derniers sont souvent utilisés dans les panneaux composites des ameublements intérieurs. Ces dispositifs sont composés d'une vis qui vient s'insérer dans un insert métallique collé dans l'âme du panneau composite sandwich à l'aide d'une résine époxy. Les inserts métalliques sont présents à divers endroits sur les panneaux composites constituant l'ameublement de l'avion. Ils permettent d'assembler les différentes parties de l'ameublement qui sera ensuite fixé au fuselage.

L'utilisation de structures sandwich comportant des zones de fixation semble un choix approprié pour l'assemblage et le montage de l'ameublement intérieur. Le procédé de fabrication des panneaux avec zones de fixation est rapide et ces dernières permettent un assemblage simple et efficace. Cependant, à cause des concentrations de contraintes et/ou du retrait de résine, des défauts apparaissent fréquemment à la surface visible de l'ameublement. Ces défauts représentent des variations d'épaisseurs situées au niveau des zones de fixation des panneaux composites. Étant visibles à l'œil nu, ils peuvent nuire à l'esthétisme de l'aménagement intérieur. De plus, les déformations peuvent n'apparaître qu'après la mise en service de l'avion ou lorsque l'avion subit des gradients importants de température, entraînant des rappels coûteux pour le fabricant. En effet, lors de l'apparition de ces défauts en service, le fabricant d'avions

d'affaires doit récupérer l'avion et indemniser l'acheteur pendant la période de réparation. Les réparations consistent à démonter l'ameublement pour le sortir de l'avion, le réparer et finalement le remonter avant de livrer l'avion à l'acheteur. Ces réparations représentent donc des frais importants pour le fabricant pouvant dépasser des centaines de milliers de dollars par année. De ce fait, il est nécessaire d'étudier et de comprendre les phénomènes liés à l'apparition des défauts et de trouver une solution viable pour remédier à cette problématique.

Étant donné que l'assemblage fait intervenir plusieurs matériaux (inserts métalliques, panneaux composites sandwichs et un adhésif époxy), les sources de défauts ne peuvent a priori être attribuées à un matériau en particulier. Elles sont en général le résultat d'une combinaison de différents facteurs associés à la mise en forme de ces matériaux.

Les défauts peuvent être de nature mécanique (déformation due à un serrage excessif), de nature chimique (retrait ou dilatation de l'adhésif époxy) ou hygrothermique (variation de la température et de l'humidité). On sait que la polymérisation est une réaction chimique du monomère époxy avec un catalyseur de la réaction. Cette réaction est étroitement liée à la formulation de la résine et aux conditions de mélange. Un phénomène de dilatation thermique a également lieu lors de la réaction de polymérisation et est causé par le dégagement de chaleur engendré par la polymérisation. Le retrait a lieu après cette dernière et est présent sous la forme d'une variation de volume de l'adhésif. Les panneaux sandwich et les adhésifs époxy sont aussi reconnus pour absorber l'humidité [1, 2], ce qui induit une variation volumique, augmentant de ce fait le risque d'apparition de défauts. Il est donc évident que l'apparition de défauts lors de la fabrication des panneaux composites ou lors de la mise en service de l'avion est le résultat d'un ensemble de phénomènes chimiques, thermiques et mécaniques qui doivent être étudiés afin de mieux comprendre leur implication dans les déformations visibles sur les ameublements intérieurs.

Dans le cadre de ce projet, l'apparition de défauts de sources chimiques et hygrothermiques a été étudiée par le biais d'une série de techniques expérimentales. De plus, l'influence des conditions environnementales sur l'adhésif, ainsi que sur les panneaux composites à structures sandwichs pris séparément a été analysée. Finalement, en reconstituant les zones de fixation en laboratoire et en suivant l'évolution temporelle des déformations dans cette zone, l'influence des conditions environnementales a été évaluée sur une structure assemblant les différents matériaux.

## Origine du projet de maîtrise

Ce projet de maîtrise est la première partie d'un projet parrainé par le *CRIAQ* et le *CRSNG*. L'objectif global de ce projet *CRIAQ* est d'identifier les sources des défauts présents dans les zones de fixation des panneaux composites de l'ameublement intérieur des avions d'affaires. Étant donné la nature multidisciplinaire de ce projet, l'équipe de recherche est constituée de plusieurs partenaires tant industriels qu'universitaires dont les expertises sont complémentaires. Le *Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ)* possède une expérience reconnue dans le domaine d'étude des déformations du bois et des composites sandwichs en fonction de la température et l'humidité. L'expertise de *3M Canada* dans le domaine des résines et des adhésifs est reconnue à travers le monde. Il représente un partenaire important pour le volet chimique de l'adhésif époxy. La *Chaire de recherche sur les composites hautes performances (CCHP)* du département de génie mécanique de l'École Polytechnique de Montréal développe des méthodes innovantes de fabrication et de caractérisation des matériaux et possède des équipements à la fine pointe de la technologie. Comme dans tous les projets financés par le *CRSNG* et le *CRIAQ*, ce travail de maîtrise entre dans le cadre de la formation et de l'initiation des jeunes diplômés à la recherche scientifique.

## Objectifs

Ce projet de recherche vise à répondre à la question suivante :

Est-il possible d'identifier et de quantifier les phénomènes donnant lieu à l'apparition des défauts de surface dans l'ameublement intérieur des avions d'affaires?

Il ne s'agit pas d'une question simple avec une réponse évidente. Au contraire, la combinaison de phénomènes de sources chimiques, thermiques et mécaniques amène un niveau de complexité qui requiert la collaboration d'experts dans chaque domaine afin de répondre à cette question. Une liste d'objectifs spécifiques a été identifiée et étudiée dans le présent projet dans le but de donner une première piste de solution à cette interrogation. Ces objectifs spécifiques qui définissent l'ensemble du travail accompli dans ce mémoire sont les suivants :

- Caractériser les deux adhésifs époxy utilisés actuellement dans les zones de fixation.

- Évaluer l'impact de l'humidité et de la température sur l'adhésif et ses propriétés dans les conditions d'utilisation réelles et extrêmes.
- Évaluer l'impact de l'humidité et de la température sur un panneau sandwich et ses propriétés dans les conditions d'utilisation réelles et extrêmes.
- Recréer des défauts de surface dans les zones de fixation en laboratoire et analyser ces défauts par déflectométrie.
- Corréler les résultats de caractérisation des matériaux avec la sévérité des défauts de surfaces analysés.

Afin d'atteindre les objectifs de ce travail, une méthodologie de recherche basée sur différents plans d'expériences et l'analyse scientifique des résultats ont été utilisées. Cette méthodologie est exposée dans chacun des chapitres formant ce mémoire.

## **Organisation du mémoire**

Ce document est divisé en sept chapitres. Le chapitre 1 présente une revue de littérature traitant des panneaux composites sandwichs et de leurs propriétés mécaniques, des adhésifs époxy et de leurs caractérisations, du vieillissement hygrothermique et des techniques d'analyse des défauts de surface. Le chapitre 2 présente les matériaux et instruments utilisés dans le présent projet. Le chapitre 3 présente la méthodologie ainsi que les résultats d'une première étude réalisée sur les matériaux constituant les zones de fixation afin de mieux comprendre leurs comportements chimique et mécanique. Le chapitre 4 montre les analyses de l'effet de l'humidité et de la température sur les différents matériaux constituant les zones de fixation. Cette étude a été élaborée en partenariat avec le *CRIQ (Centre de Recherche Industrielle du Québec)* permettant ainsi l'utilisation de leurs chambres environnementales et de leur machine de traction électromécanique. Le chapitre 5 porte sur la fabrication de panneaux composites échantillons comportant des zones de fixations (assemblages) et présente l'analyse de l'effet de la température et de l'humidité sur l'apparition de défauts sur les panneaux échantillons. La fabrication des panneaux composites échantillons a été faite en usine chez le partenaire industriel. Plusieurs réunions avec les chefs d'équipes de différentes sections de l'usine ont permis d'élaborer un plan

et une méthodologie de fabrication efficace sans nuire au rendement de la production dans les délais prévus. Le conditionnement hygrothermique a été possible grâce aux installations du *CRIQ*. Une collaboration accrue entre le *CRIQ*, le partenaire industriel et l'École Polytechnique de Montréal a été nécessaire pour bien coordonner la fabrication des panneaux, l'envoi des panneaux sous environnement contrôlé, la disponibilité des installations du *CRIQ* et les analyses des défauts de surface par déflectométrie entre chaque étape de fabrication. Finalement, le sixième chapitre est une discussion générale sur les résultats des chapitres précédents et le chapitre 7 permet la création de liens entre les phénomènes observés dans les matériaux séparément et les défauts observés dans les zones de fixation des panneaux échantillons lorsque vieillissent. Des perspectives et des recommandations sont par la suite mentionnées en plus du transfert technologique prévu.

## CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 1.1 Panneaux composites à structure sandwich

L'avantage de faire travailler ensemble deux matériaux séparés par une distance fut amené par Duleau en 1820 [3]. C'est seulement dans les années 1930, lors de la Seconde Guerre mondiale, que l'Angleterre utilisa les structures sandwichs pour la construction de leurs petits avions de guerre appelés *Mosquito*. La raison de cette utilisation massive n'était pas leurs propriétés, mais principalement la pénurie de matériaux engendrée par la guerre. C'est vers la fin des années 1940 que les premières études sur les structures sandwichs ont été publiées [3]. De nos jours, la compréhension de ces structures progresse et leurs utilisations ne se limitent plus qu'au domaine aéronautique. En effet, les secteurs tels que le militaire, le transport et les loisirs utilisent de plus en plus les panneaux sandwichs dans leurs constructions.

Une structure sandwich comporte trois éléments : deux peaux rigides et de faibles épaisseurs séparées par une âme légère et épaisse. Les peaux en matériaux composites sont collées sur l'âme à l'aide d'un adhésif comme illustré à la **Figure 1-1**.

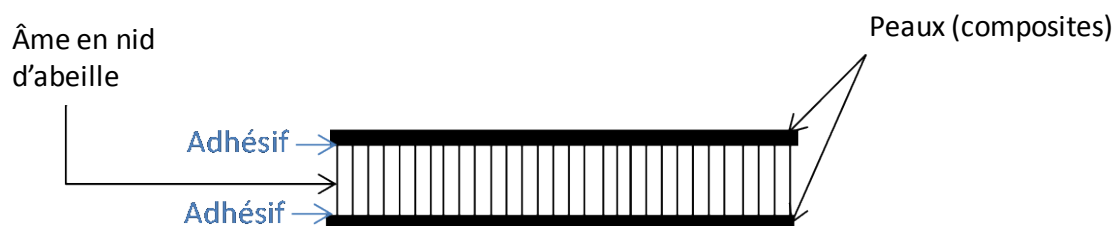


Figure 1-1: Panneau sandwich.

Les matériaux utilisés pour l'âme sont souvent de la mousse, du balsa ou du nid d'abeille. L'âme possède en général des propriétés mécaniques faibles. Cependant, elle doit être assez rigide pour maintenir la distance entre les peaux et doit résister aux contraintes en cisaillement et en traction. Le noyau (âme) en nid d'abeille est le plus couramment utilisé en aéronautique. Il est fréquemment fabriqué avec un papier d'aramide imprégné d'une résine phénolique. Les feuilles sont préalablement ondulées et ensuite collées ensemble pour donner la structure finale montrée à



la **Figure 1-2a**. La direction de collage se nomme la direction  $W$  et la direction longitudinale se nomme  $L$ . Le nid d'abeille possède donc une anisotropie causée par l'adhésion des feuilles pour former les alvéoles. Les peaux quant à elles, en interagissant ensemble, permettent de contrer les moments fléchissants externes [3]. Elles sont composées habituellement d'aluminium, d'acier inoxydable ou de laminé composite. Un panneau composite typique est illustré à la **Figure 1-2b**.

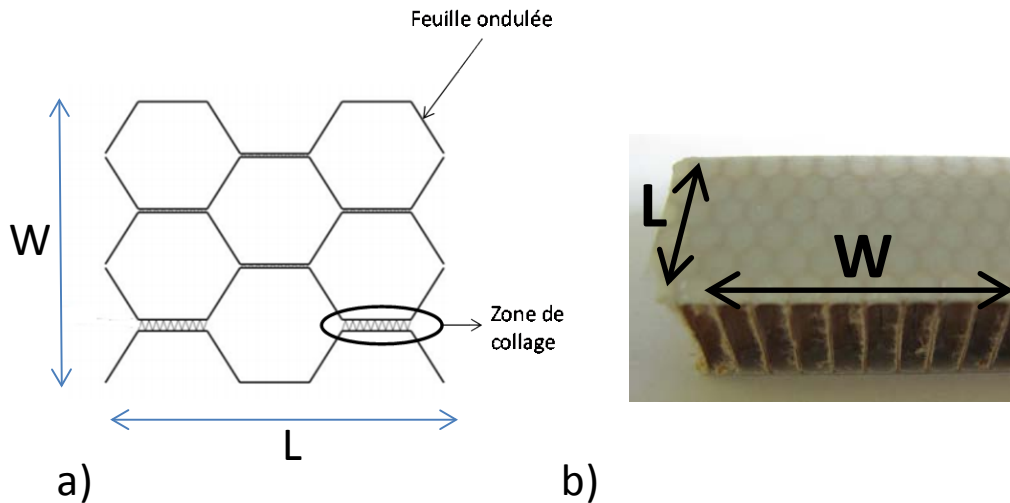


Figure 1-2: a) Structure du nid d'abeille et directions caractéristiques b) panneau composite sandwich et directions caractéristiques.

### 1.1.1 Propriétés mécaniques des structures sandwichs

Les essais en flexion sont très utilisés pour déterminer les propriétés mécaniques des structures sandwichs [4].

Les structures sandwichs possèdent des propriétés mécaniques relatives à leurs différents composants (l'âme et les peaux) et à l'assemblage. La norme ASTM C393 permet de calculer la résistance ultime en cisaillement de l'âme ( $F_s^{ult}$ ) d'une structure sandwich selon l'équation (1) par des essais en flexion sur une poutre illustrée à la **Figure 1-3**.

$$F_s^{ult} = \frac{P_{max}}{(d+c)b} \quad (1)$$

où  $P_{max}$  est la force maximale avant rupture (MPa).

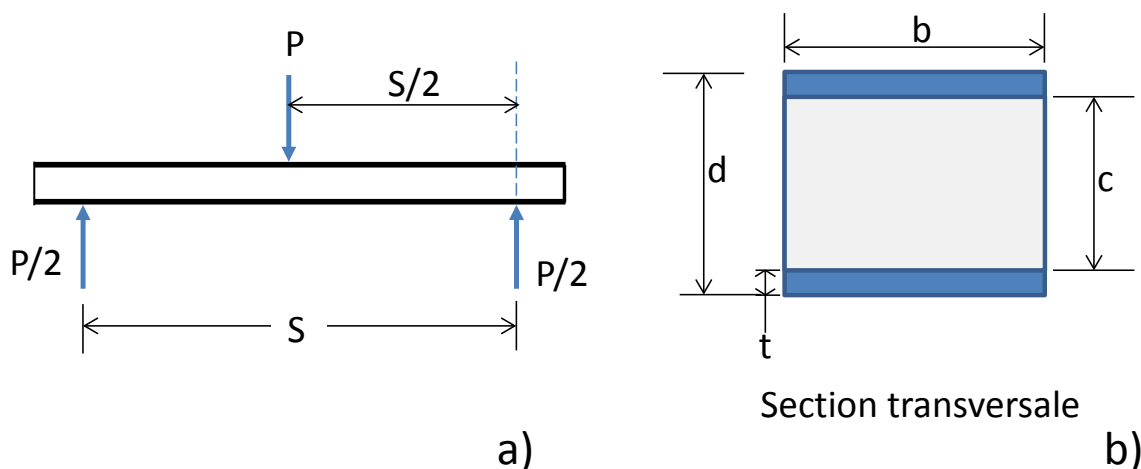


Figure 1-3: a) Flexion 3 points b) Section transversale.

### 1.1.2 Introduction d'inserts dans les panneaux sandwichs

De manière générale, dans le domaine des matériaux composites, le terme «insert» représente un élément supplémentaire ajouté dans le matériau. Des couches de matériaux élastiques sont notamment insérées dans les panneaux composites sandwichs afin d'amortir les vibrations [5]. L'instrumentation des panneaux sandwichs est aussi fréquente. Des capteurs d'humidité, par exemple, peuvent être considérés comme des inserts introduits dans le matériau. Le terme insert est aussi utilisé de manière plus spécifique dans le domaine aéronautique. L'insert fait partie d'un dispositif de fixation. Ce dispositif est composé d'une vis qui vient s'insérer dans l'insert, souvent métallique. Ce dernier est collé dans l'âme du panneau sandwich à l'aide d'une résine époxy [6]. Le dispositif de fixation permet donc d'attacher les panneaux sandwichs entre eux, mais il permet aussi la connexion d'une structure sandwich au fuselage d'un avion. Par contre, les inserts constituent une discontinuité dans la structure sandwich provoquant des concentrations de contraintes dans l'âme. Cela peut mener à la propagation de fissures en fatigue lorsqu'une force est imposée [7]. Le choix des matériaux et de la technique de collage sont donc très importants. La **Figure 1-4** montre différents types de dispositifs de fixation et d'insert utilisés pour la connexion de panneaux sandwichs. Certains dispositifs de fixation ne comportent pas d'insert, le nid d'abeille est seulement rempli de mastic et la vis traverse le panneau (**Figure 1-4a**). Les cas des **Figures 1-4b et c** ne possèdent pas d'insert mais plutôt des blocs ou des profilés creux

remplaçant une partie du nid d'abeille. L'insert collé dans le nid d'abeille par un adhésif époxy est le plus fréquemment utilisé en aéronautique et il est illustré à la **Figure 1-4d**.

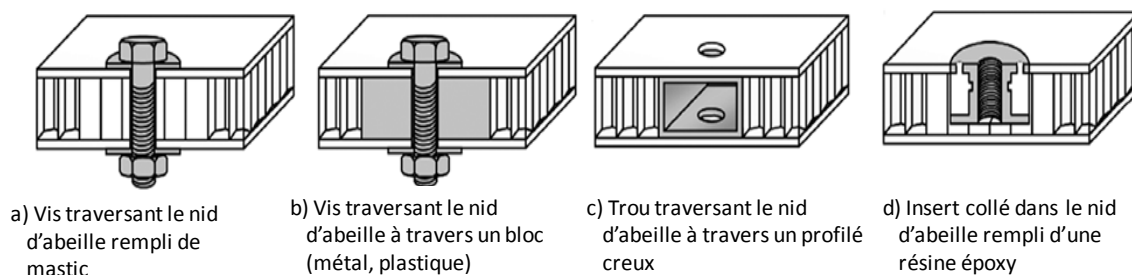


Figure 1-4: Types de dispositifs de fixation et d'inserts (adaptation de [8]).

## 1.2 Les adhésifs

De manière simplifiée, un adhésif sert à coller deux surfaces en formant un joint entre elles. Ce collage est dû aux forces attractives entre l'adhésif et la surface à coller. Les types de forces varient selon la nature de l'adhésif et de la surface [9]. Pour que l'adhésion se produise, il est aussi nécessaire que la résine mouille adéquatement la surface (**Figure 1-5b**). La tension de surface de l'adhésif doit donc être inférieure à celle de la surface à coller. En effet, l'adhésif, qui possède une tension de surface faible, tend à s'aplatir sur une paroi solide qui possède une énergie assez grande pour élargir la surface de contact entre l'adhésif et la paroi.

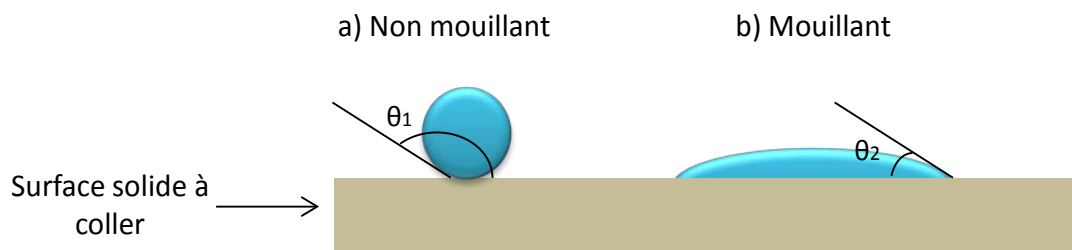


Figure 1-5: Présentation d'un fluide a) non mouillant et b) d'un fluide mouillant.

Un adhésif peut être classé selon sa nature, comme illustré au **Tableau 1-1**. Les adhésifs synthétiques thermodurcissables époxy sont souvent privilégiés dans le domaine aéronautique notamment pour leur polyvalence. Un adhésif peut aussi être classé selon sa consistance. Ce classement se réfère souvent au nombre de composant que l'adhésif possède. On les appelle des systèmes soit mono-composants ou bi-composants. Le mélange des systèmes bi-composants peut se faire, entre autres, via un mélangeur statique ou un système pneumatique à cartouche. Dans le cas de ce projet de maîtrise, l'adhésif utilisé est un système bi-composant cuit à température ambiante. Il sert à coller les inserts métalliques dans les structures sandwichs selon une configuration semblable à celle de la **Figure 1-4d**.

Un système bi-composant possède l'avantage de se conserver presque indéfiniment jusqu'à ce que les deux composants soient mélangés. La cuisson de l'adhésif est aussi un élément important à considérer lorsqu'on veut utiliser des adhésifs. Une température de cuisson élevée favorise une réticulation plus efficace en raison de la grande mobilité des molécules à haute température, ce qui procure à l'adhésif un degré de polymérisation plus élevé. La  $T_g$  est fonction du degré de polymérisation et sera élevée si l'adhésif possède un degré de polymérisation élevé. Par contre, la cuisson à température ambiante (ce qui est le cas pour les adhésifs utilisés dans ce projet) engendre une température de transition vitreuse faible, réduisant ainsi le plage de température d'utilisation de l'adhésif [9].

Le mélange des composants est aussi un désavantage du système bi-composant. Le choix de la méthode de mélange est donc très important. Certains systèmes de mélange utilisés dans l'industrie semblent adéquats à première vue, mais engendrent un mélange non homogène qui peut changer la cinétique de polymérisation.

Tableau 1-1: Types d'adhésif.

Origine	Exemples
Minérale	Silicate
Animale	Gélatine Caséine
Végétale	Fécule (sert à épaissir les aliments) Amidon
Synthétique	Thermoplastique Thermodurcissable Élastomères

### 1.2.1 Cinétique de polymérisation des polymères thermodurcissables

Une résine (adhésif) thermodurcissable est une catégorie de polymère. Pour sa part, un polymère thermodurcissable est issu de l'association de molécules appelées monomères par un processus de polymérisation.

La polymérisation est le résultat d'une réaction chimique lors de laquelle les molécules de monomère de faible poids moléculaire s'enchaînent pour former des molécules de polymères caractérisées par leur poids moléculaire élevé. Les molécules polymères forment un réseau qui peut être soit monodimensionnel si issu de monomères bivalents, soit tridimensionnel si les monomères ont une valence supérieure à deux. L'addition d'un initiateur ou d'un durcisseur permet d'enclencher la réaction de polymérisation et permet aux monomères liquides d'évoluer vers un état gélifié pour finalement devenir un polymère vitreux. La transformation de ces états est déterminée par deux phénomènes qui sont la cinétique de la réaction et la diffusion.

La réaction de polymérisation entraîne un changement volumétrique qui peut être décrit par une combinaison de plusieurs phénomènes. Les effets thermiques peuvent causer une dilatation ou une contraction de la résine et les effets chimiques causent un retrait. La dilatation thermique a

lieu au début de la réaction et est causée par le dégagement de chaleur engendré par la polymérisation. La polymérisation est donc une réaction fortement exothermique. Les molécules bougent beaucoup plus lorsque la température interne s'élève dans le polymère. Les molécules occupent donc plus d'espace que leur volume initial. Cette expansion se produit souvent aux alentours de la transition vitreuse du polymère [10]. La contraction thermique du polymère a lieu lorsqu'il est refroidi et cause une diminution volumétrique [11]. Le phénomène de retrait représente une variation du volume de la résine et est causé par la réorganisation du monomère dans la chaîne de polymère lors de la polymérisation. En effet, avant la polymérisation, les molécules de monomère sont liées entre elles par des forces de Van der Waals qui sont des forces d'attraction et de répulsion entre les molécules. Lors de la polymérisation, des liens covalents se forment entre les monomères pour former le polymère et les atomes se retrouvent plus proches les uns des autres qu'au départ [12, 13]. Ces deux liens sont illustrés à la **Figure 1-6**. Cette réorganisation du polymère cause une augmentation de sa densité et une diminution du volume global initial de la résine au fur et à la mesure que la polymérisation progresse [14]. Cependant, c'est lorsque la polymérisation devient contrôlée par la diffusion, lors de la vitrification, que le retrait est le plus présent. Plusieurs chercheurs [11-13, 15] ont remarqué une relation linéaire entre le retrait volumique et le degré de polymérisation. Toutefois, une différence dans le taux de retrait est observée avant et après le point de gel. Le taux de retrait est faible lorsque le polymère se trouve avant le point de gel. Étant dans un état liquide, le réarrangement moléculaire se fait plus facilement et compense le retrait. Après le gel de la résine, le réarrangement moléculaire est significatif puisque la polymérisation est enclenchée et cause un retrait volumétrique visible [12].

Le retrait reste une des principales causes des stress résiduels dans les composites lors de la cuisson [11]. Les principales méthodes de mesure de retrait sont volumétriques ou non volumétriques. La plus commune des méthodes de mesure du retrait volumétrique est l'utilisation des dilatomètres [11]. Les méthodes non volumétriques mesurent le retrait linéaire. Les techniques employées sont notamment rhéologiques [16] et gravimétriques [15]. Une nouvelle méthode est aussi utilisée, elle combine une cellule de flux thermique et un analyseur thermomécanique pour suivre la polymérisation complète de la résine et évaluer le retrait [17].

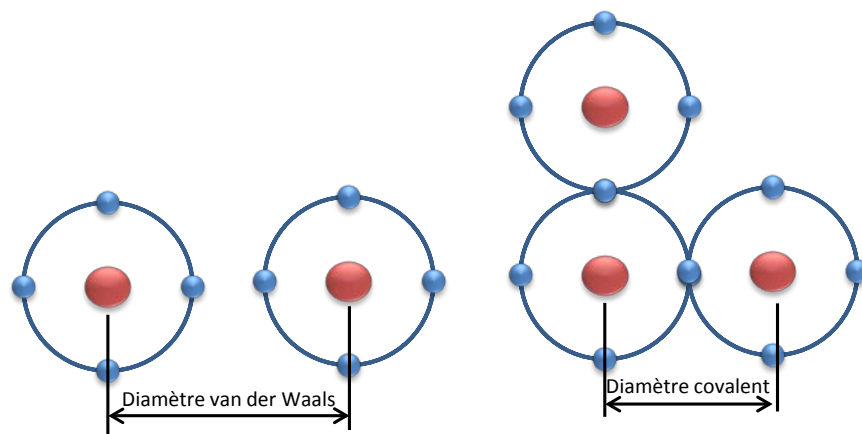


Figure 1-6: Diamètres des différents liens moléculaires lors de la polymérisation.

Des sous-produits de réaction peuvent être formés lors de la polymérisation, tels que l'eau. On parlera donc de polycondensation. À titre d'exemple, les polymères thermodurcissables phénoliques sont connus pour produire de l'eau lors de leur polymérisation par polycondensation.

La polymérisation est étroitement liée à la formulation de la résine et aux conditions de mise en forme. D'un point de vue industriel, la polymérisation contrôle la fabrication des composites par injection de par son temps de gel qui limitera les géométries et les grandeurs des pièces pouvant être fabriquées.

### 1.2.2 Modèles cinétiques

La polymérisation de la matrice thermodurcissable joue un rôle clé au sein de l'optimisation d'un procédé de fabrication de pièces composites. Il est donc important de cerner toutes les réactions se produisant lors de la polymérisation, ainsi que les paramètres cinétiques dictant la vitesse de réaction de polymérisation. La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une méthode très utilisée pour étudier la cinétique de polymérisation de résines thermodurcissables [18-21] en assumant que le flux de chaleur généré par un échantillon lors de sa polymérisation est proportionnel à sa vitesse de polymérisation. Plusieurs chercheurs ont donc élaboré des modèles cinétiques reliant la vitesse de réaction à, entre autres, la température et le degré de polymérisation, d'après des essais en calorimétrie. Le but de ce mémoire n'étant pas

d'approfondir les modèles cinétiques, nous nous contenterons d'une brève description des deux grandes catégories de modèles cinétiques présentés dans le **Tableau 1-2**.

Les modèles cinétiques de polymérisation se divisent en deux catégories, soit les modèles phénoménologiques et les modèles mécanistiques.

Les modèles phénoménologiques ignorent les détails de la cinétique de réaction en proposant une réaction globale. Ces modèles sont donc plus approximatifs. Le modèle phénoménologique cinétique d'ordre  $n$  est très utilisé. Par contre, lors d'une réaction auto-catalytique, c'est-à-dire lorsque le catalyseur est formé par la réaction, le modèle d'ordre  $n$  ne convient pas puisqu'au fur et à la mesure que la réaction avance, la vitesse augmente dû à son caractère auto-catalytique. Le modèle de Kamal-Sourour [18] est un modèle qui permet de prendre en compte le caractère auto-catalytique de certaines réactions. Il est notamment utilisé pour les réactions époxy [22]. Ce modèle permet de retrouver la forme de cloche de la courbe de la vitesse de réaction en fonction du temps lors de la polymérisation d'une résine époxy [23]. Ce modèle a été construit premièrement avec une seule constante de vitesse de réaction [18] et, par la suite, une deuxième constante a été rajoutée [8] étant donné la complexité des réactions qui se produisent au cours de la polymérisation. Plus récemment, le modèle de Bailleul [19] a été généralisé par Ruiz [24] afin de tenir compte des différentes réactions auto-catalytiques et des effets de la température de transition vitreuse sur la vitesse de réaction par une combinaison d'équations d'Arrhenius et de fonctions polynomiales. Les détails de ce modèle sont donnés dans [24].

Les modèles mécanistiques prennent en compte tous les mécanismes de polymérisation de chaque espèce chimique composant la résine, ce qui en fait un modèle très fidèle à la réalité. Par contre, ces modèles possèdent parfois plusieurs paramètres cinétiques, ce qui les rend aussi très complexes. Le modèle de Riccardi [20] insiste sur le fait que la vitesse de réaction n'est pas seulement fonction du degré de polymérisation et de la température. Elle peut aussi être influencée par la concentration d'initiateurs, de catalyseurs ou d'inhibiteurs [21], ce qui est absent dans plusieurs autres modèles.



Tableau 1-2: Modèles cinétiques phénoménologiques et mécanistiques.

Modèles phénoménologiques	
Simple modèle cinétique de n <sup>ème</sup> ordre [25]	$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^n \quad (2)$ <p>Où <math>n</math> est l'ordre de la réaction, <math>\alpha</math> est le degré de polymérisation et <math>K</math> est une constante de vitesse de réaction dépendante de la température selon la loi d'Arrhenius.</p>
Modèle Kamal-Sourour [18]	$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (3)$ <p>Où <math>m</math> et <math>n</math> sont des constantes indépendantes de la température et <math>K_1</math> et <math>K_2</math> sont des constantes de vitesse de réaction dépendante de la température selon la loi d'Arrhenius.</p>
Modèle Bailleul [19]	$\frac{d\alpha}{dt} = K_{ref} * \exp\left(-A\left(\frac{T_{ref}}{T} - 1\right)\right) \quad (4)$ <p>Où <math>T_{ref}</math> est déterminé arbitrairement dans la plage d'opération (avec un <math>K_{ref}</math> correspondant) et <math>A</math> est l'énergie d'activation.</p>
Modèle Ruiz-Trochu [26]	$\frac{d\alpha}{dt} = K_1(T) * K_2(\alpha) * K_3(T, \alpha) * K_4(I_d) \quad (5)$ <p>Où <math>I_d</math> est le temps d'inhibition.</p>
Modèle mécanistique	
Modèle Riccardi [20]	$\frac{d\beta}{dt} = K_1 - (K_1 + K_2)\beta \quad (6)$ $\frac{d\alpha}{dt} = K_3(1 - \alpha)I_0\beta \quad (7)$ <p>Où les <math>K</math> sont des constantes dépendantes de la température selon la loi d'Arrhenius, <math>I_0</math> est la concentration initiale d'initiateur et <math>\beta</math> est le ratio d'initiateur sous la forme active.</p>

### 1.2.3 Système époxy

Les systèmes époxy sont une famille de polymères thermodurcissables. Les molécules d'époxy sont caractérisées par les groupes époxy se trouvant à chaque extrémité. Ils sont composés de deux atomes de carbone et d'un atome d'oxygène. La **Figure 1-7** montre une molécule d'époxy de type DGEBA dont les deux extrémités sont des groupes époxy.

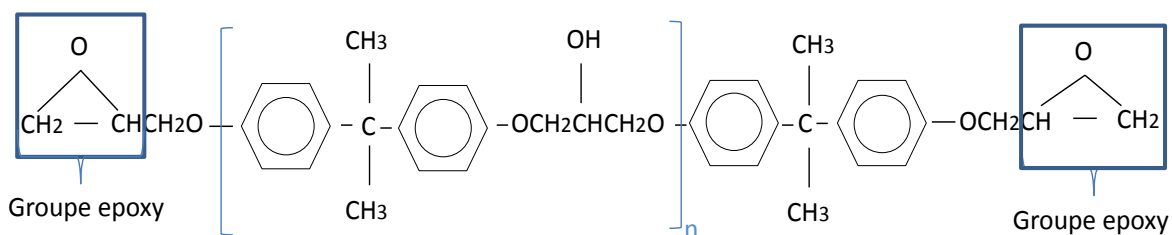


Figure 1-7: Molécule d'époxy DGEBA.

Pour former un composant solide, les différentes molécules d'époxy doivent être liées ensemble par un durcisseur qui réagit avec les groupes époxy permettant ainsi de créer un réseau de réticulations tridimensionnel. La réaction chimique engendrée par la création de liens ne permet donc pas de modifier l'état de la résine une fois durcie, contrairement à une résine thermoplastique.

La résine époxy et le durcisseur sont vendus le plus souvent en cartouche bi-composant, car la réaction chimique entre les deux parties est quasi instantanée.

Les systèmes de durcisseurs les plus répandus sont les composés amines. Ces derniers possèdent un ou des groupements d'amines actifs. Ces groupements sont des atomes d'hydrogène qui sont attachés à un atome d'azote. Il existe trois types d'amine : lorsque deux atomes d'hydrogène sont attachés à un atome d'azote c'est un amine primaire, lorsque l'atome d'azote est relié à seulement un atome d'hydrogène c'est un amine secondaire et lorsqu'il n'y a aucun atome d'hydrogène attaché à l'atome d'azote c'est un amine tertiaire.

L'exemple d'une réaction entre une molécule d'époxy et un amine primaire est le plus utilisé pour expliquer le processus de base de la réaction chimique de polymérisation d'une résine époxy. Le groupe d'amine actif d'un amine primaire réagit premièrement avec le groupe époxy situé à l'extrémité d'une molécule d'époxy pour former un amine secondaire comme il est illustré

à la **Figure 1-8**. Par la suite, cet amine secondaire réagira avec un autre groupe époxy pour continuer la réticulation, comme il est illustré à la **Figure 1-9**. Ces réactions continueront entre d'autres molécules et le réseau de réticulation se propagera pour atteindre un certain degré de polymérisation en fonction de la densité du réseau formé [27]. La température élevée permet aussi d'engendrer une plus grande mobilité des molécules et favorise la réaction de réticulation. De plus, afin de faire réagir une résine époxy et un durcisseur, il faut calculer les proportions de chacun des deux composants. Ce qui nécessite de connaître au préalable les formules chimiques des différents composants.

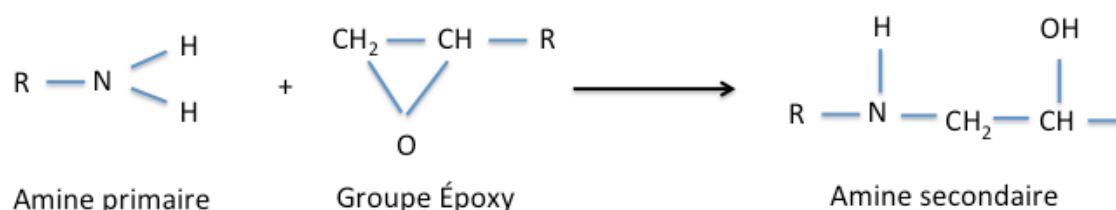


Figure 1-8: Réaction entre un amine primaire et un groupe époxy.

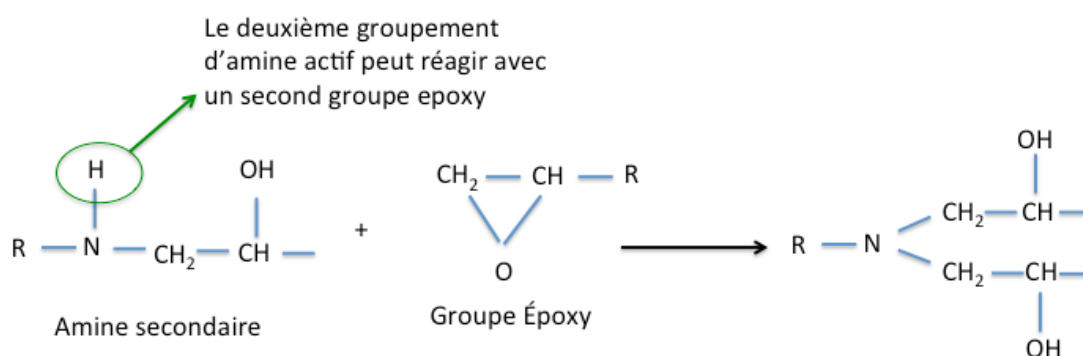


Figure 1-9: Réaction entre le groupe hydroxyle et un deuxième groupe époxy.

### 1.2.4 Effet de l'humidité sur la polymérisation des résines époxy

Lorsque les résines époxy sont utilisées pour réparer des éléments de construction ou pour fixer les inserts dans les panneaux sandwichs, la polymérisation peut être affectée par les conditions environnantes. Les conditions extérieures ou les endroits où l'humidité n'est pas contrôlée

peuvent affecter les propriétés mécaniques finales de la résine, la cinétique de réaction et le degré de polymérisation final du polymère.

Dans leurs études, Stark et Al. [28] ont placé des échantillons de résine époxy non polymérisée dans l'eau et à 85% d'humidité relative pendant 6 jours à 50°C. À l'aide d'essais en calorimétrie sur leurs échantillons, ils ont remarqué que l'eau accélérât la polymérisation. Cependant, le degré de polymérisation des échantillons exposés à l'humidité était moins élevé que celui des échantillons submergés. Chen et Al.[29] ont procédé différemment afin d'évaluer l'effet de l'eau sur la polymérisation. Une quantité d'eau a été ajoutée au durcisseur et, par la suite, mélangée au composé époxy. La vitesse de réaction a été déterminée par spectroscopie et les propriétés mécaniques ont été mesurées à partir d'échantillons d'époxy polymérisés pendant 7 jours à 20°C contenant de l'eau. Cette étude a permis d'observer que plus la quantité d'eau dans la résine est importante, plus la réaction de polymérisation est rapide. L'eau agit donc comme un catalyseur de réaction. Les deux résines époxy utilisées ont montré une diminution graduelle de leurs propriétés mécaniques avec l'augmentation d'eau dans la résine. Par contre, la sévérité de la diminution de propriétés varie selon le type de résine époxy. Dans la même optique, Wu et Al.[30] ont ajouté de l'eau au mélange de monomères d'époxy et de durcisseur selon différents pourcentages d'addition (2, 4 et 6 % massique). Ils ont conclu que l'eau accélère la réaction de polymérisation. Selon eux, l'eau sert seulement de catalyseur pour la réaction en ouvrant les groupes époxy. Cependant, lorsque les pourcentages d'eau ajoutés sont faibles (moins que 4 % massique), l'eau accélère la polymérisation et augmente la mobilité des chaînes de polymère, ce qui augmente la densité de réseau tridimensionnel et le degré de polymérisation. Lorsque l'absorption d'eau est grande, l'eau ne s'évapore pas au complet et reste dans la résine, ce qui se traduit par un faible taux de polymérisation. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait qu'un excédent d'eau ne réagit pas avec les groupes époxy et gêne le contact entre les molécules de durcisseur et d'époxy diminuant ainsi la réaction. Le module de conservation  $E'$  à température ambiante est aussi régi par le même phénomène. Lorsque le pourcentage massique d'eau ajouté est faible,  $E'$  augmente tandis qu'à de hauts taux d'addition, le module de conservation diminue.

Dans leurs études, Choi et Al. [31] ont incorporé un pourcentage massique d'eau à leur mélange époxy (0, 1, 2 et 3 %). Par la suite, les échantillons ont été moulés et polymérisés à différentes températures (50, 55, 60, 65 et 70 °C). Ils ont conclu que l'eau augmente légèrement le degré de polymérisation dans le dernier stage de la polymérisation. Ils ont corroboré les résultats de Wu et

Al. [30] en concluant que le taux de polymérisation augmente avec la quantité d'eau et que l'eau ne fait qu'ouvrir les groupes époxy à titre de catalyseur.

En résumé, lors de la polymérisation des adhésifs époxy, l'eau agit à titre de catalyseur de la réaction. Un catalyseur est une substance qui est ajoutée pour augmenter la vitesse d'une réaction chimique. L'eau permet donc d'introduire des nouveaux chemins de polymérisation en ouvrant les groupes époxy de la molécule. Cependant, lorsqu'il y a une quantité trop importante d'eau dans la résine, cet excédent d'eau ne réagit pas avec les groupes époxy et gêne le contact entre les molécules de durcisseur et d'époxy diminuant ainsi la réaction [30].

### 1.3 Caractérisation des résines époxy

La caractérisation des propriétés des résines époxy est la première étape nécessaire à la mesure de leurs propriétés thermiques, rhéologiques et thermomécaniques. Cette caractérisation se fait grâce aux équipements adéquats permettant les analyses et les calculs appropriés.

#### 1.3.1 Calorimétrie à balayage différentiel

La calorimétrie à balayage différentielle (DSC) permet de mesurer le flux de chaleur généré par un échantillon lors de sa polymérisation en le comparant à une référence. Ainsi en appliquant une rampe en température ou une isotherme, plusieurs informations peuvent être trouvées dont l'enthalpie de réaction, le degré de polymérisation d'un polymère et la température de transition vitreuse.

##### 1.3.1.1 Calcul de l'enthalpie de réaction

En thermodynamique, l'énergie interne ( $U$ ) est l'énergie totale contenue dans un système thermodynamique. Les changements dans l'énergie interne ( $\Delta U$ ) sont des changements au niveau du transfert de chaleur dans le système ( $Q$ ) ou du transfert d'énergie dû au travail mécanique ( $W_{mec}$ ), comme il est présenté dans l'équation (8) [32].

L'enthalpie ( $H$ ), quant à elle, est représentative de l'énergie interne comme le montre l'équation (9) où  $U$  est l'énergie interne,  $P$  la pression et  $V$  le volume de l'échantillon. Étant donné qu'une DSC fonctionne à pression constante, l'enthalpie de réaction totale d'une polymérisation est

représentative de l'énergie interne. En observant les équations (8) et (9) on peut conclure que dans une DSC l'enthalpie est égale à la chaleur dégagée lors de la réaction de réticulation étant donné qu'il n'y a pas de travail mécanique. Le flux de chaleur généré  $\dot{Q}$  durant la polymérisation est donc défini par l'équation (10) [33] :

$$\Delta U = Q + W_{mec} \quad (8)$$

$$H = U + PV \quad (9)$$

$$\dot{Q} = \frac{dH}{dt} = H_T \frac{d\alpha}{dt} \quad (10)$$

où  $d\alpha/dt$  est la vitesse de réaction et  $H_T$  est l'enthalpie de réaction totale durant la polymérisation. S'il est supposé que la vitesse de réaction est fonction uniquement du degré de polymérisation et de la température, l'équation (10) peut prendre la forme suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(T, \alpha) \quad (11)$$

$$\text{et } \alpha = \int_0^t \frac{d\alpha}{dt} dt \quad (12)$$

L'enthalpie de réaction totale se calcule par l'intégration de la courbe du flux de chaleur non-réversible [34] représentative de la cinétique comme montré dans l'équation (13). Une attention particulière doit être portée quant au choix des bornes d'intégration.

$$H_T = \max \int_0^t h(t) dt \quad (13)$$

où  $h(t)$  est l'enthalpie de réaction mesurée par l'appareil qui correspond à l'aire sous la courbe du flux de chaleur non-réversible.

Lors de la polymérisation, la résine libère de l'énergie, cette énergie libérée est définie par sa capacité thermique ( $C_p$ ) [23]. La variation du  $C_p$  peut être observée dans le  $h(t)$  de la ligne de base du signal [35]. Avant l'intégration, l'enthalpie de réaction de la ligne de base doit être soustraite du  $h(t)$  du signal mesuré par l'instrument suivant l'équation (14).

$$h(t) = h(t)_{mesuré} - h(t)_{ligne\ de\ base} \quad (14)$$

### 1.3.1.2 Calcul du degré de polymérisation

Les mesures en calorimétrie à balayage différentiel (DSC) sont très utilisées afin de déterminer le degré de polymérisation des polymères [36, 37]. Le degré de polymérisation est aussi un paramètre très important qui influence, entre autres, la viscosité, la température de transition vitreuse et les propriétés mécaniques des résines. Celui-ci est le nombre de molécules de monomères formant la chaîne de polymère. Il est mesuré à l'aide de l'appareil DSC et est représenté par l'équation (15).

$$\alpha (\%) = 100 \cdot \left( 1 - \frac{\Delta H_{res}}{\Delta H_T} \right) \quad (15)$$

où  $\Delta H_{res}$  est l'enthalpie de réaction résiduelle d'un échantillon ayant subi une isotherme ou partiellement polymérisé. On obtient  $\Delta H_{res}$  en effectuant une rampe en température sur l'échantillon ayant subi l'isotherme ou partiellement polymérisé.  $\Delta H_T$  est l'enthalpie de réaction totale mesurée à partir d'un polymère non polymérisé. Lors de l'évaluation de  $\Delta H$ , il est important d'utiliser les mêmes rampes dynamiques, afin d'obtenir des résultats comparatifs.

### 1.3.1.3 Calcul de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse permet de déterminer la plage d'utilisation d'un polymère en plus de conditionner les propriétés mécaniques, électriques, etc. Elle est souvent présentée comme la transition d'un état caoutchouteux vers un état vitreux d'un polymère.

La transition vitreuse se traduit par une discontinuité au niveau du  $C_p$  de l'échantillon. La capacité thermique  $C_p$  est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température de 1 Kelvin. Le  $C_p$  à pression constante est donc défini par son enthalpie ( $H$ ) (voir équation (9)).

L'énergie libre de Gibbs  $G$  est définie à partir de l'enthalpie par la relation montrée à l'équation (16).

$$G = H - TS \quad (16)$$

où  $T$  est la température et  $S$  est l'entropie du système.

Finalement, la capacité calorifique à pression constante  $C_p$  peut ainsi être introduite soit à partir de la dérivée de l'enthalpie par rapport à la température ou encore par une expression faisant intervenir la dérivée seconde de l'énergie libre de Gibbs [38].

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left( \left( \frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right)_P \right)_P \quad (17)$$

Lorsque mesurée en M-DSC, la  $T_g$ , étant un phénomène réversible, correspond au point d'inflexion de la courbe du  $C_p$  réversible. La  $T_g$  est aussi visible sur la courbe du flux de chaleur réversible. Le point d'inflexion de la courbe du  $C_p$  réversible sur la **Figure 1-10** se trouve à  $-22.27^\circ\text{C}$ , ce qui correspond donc à la valeur de  $T_g$  pour cet échantillon.

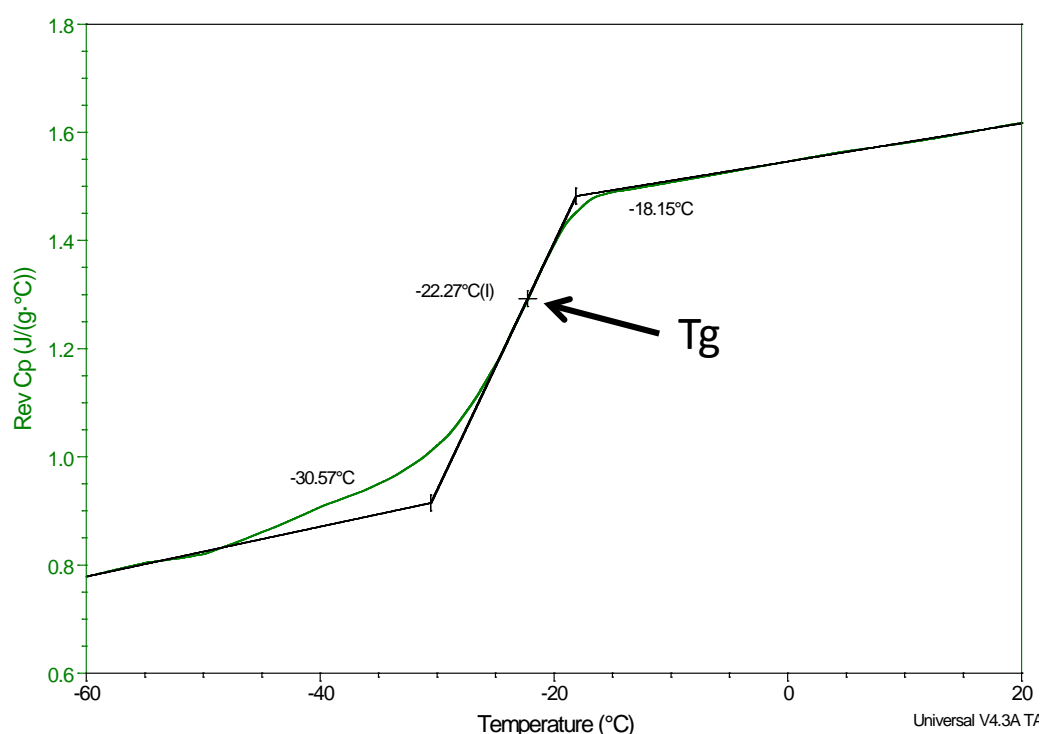


Figure 1-10: Détermination de la  $T_g$  par calorimétrie différentielle.

La  $T_g$  est intimement liée au degré de polymérisation de l'échantillon de résine. Pour un même échantillon, il existe donc plusieurs  $T_g$  possibles dépendamment du degré d'avancement de sa polymérisation. La  $T_{g_{ultime}}$  est la température de transition vitreuse d'un échantillon complètement polymérisé. La  $T_{g_{partielle}}$  est propre à un échantillon partiellement polymérisé et est



directement reliée à son degré de polymérisation. Finalement, la  $T_{g0}$  correspond à la température de transition vitreuse d'un monomère de résine.

#### 1.3.1.4 Relation entre la température de transition vitreuse et le degré de polymérisation

Comme il a été mentionné plus haut, la  $T_g$  augmente avec le degré de polymérisation matérialisé par la formation d'un réseau tridimensionnel plus dense. Di Benedetto [39] a relié la température de transition vitreuse au degré de polymérisation selon l'équation suivante :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left[ \frac{\epsilon_\alpha}{\epsilon_m} - \frac{F_\alpha}{F_m} \right] \alpha}{1 - \left( 1 - \frac{F_\alpha}{F_m} \right) \alpha} \quad (18)$$

où  $\frac{\epsilon_\alpha}{\epsilon_m}$  est un rapport d'énergie de réticulation et  $\frac{F_\alpha}{F_m}$  un rapport de mobilité à un degré de polymérisation donné ( $\alpha$ ). En réorganisant l'équation (18) avec  $\alpha=1$  on obtient :

$$\frac{T_{g\infty}}{T_{g0}} = \frac{\frac{\epsilon_\alpha}{\epsilon_m}}{\frac{F_\alpha}{F_m}} \quad (19)$$

En introduisant (19) dans (18) on obtient la relation de Di Benedetto modifiée qui est la plus utilisée pour modéliser  $T_g$  en fonction du degré de polymérisation, soit [40]:

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad (20)$$

Où  $\lambda = \frac{F_\alpha}{F_m}$ .

### 1.3.2 Rhéologie

La rhéologie des polymères est l'étude de la déformation de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Les polymères soumis à des contraintes se comportent de manière élastique et visqueuse, c'est ce qu'on appelle un comportement viscoélastique. Ce

comportement est régi par la loi de Hooke pour le comportement solide idéal (élastique) du polymère :

$$\sigma = \varepsilon E \quad (21)$$

Le caractère visqueux (liquide) du polymère est régi par la loi de Newton-Stokes :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (22)$$

Où  $\eta$  représente la viscosité dynamique et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.

La rhéologie a été principalement utilisée au départ pour observer les comportements non-newtoniens de plusieurs polymères où la viscosité change en fonction du taux de cisaillement, c'est-à-dire que le rapport  $\frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$  n'est pas constant. Le comportement non newtonien est observé notamment lors de l'addition de nanoparticules [41-43]. La rhéologie permet d'étudier la viscosité des polymères à l'état liquide. Pour les thermodurcissables, la viscosité est gouvernée par l'expansion des molécules causée par la polymérisation et par l'effet de la température sur la mobilité des chaînes de molécules. La viscosité des thermoplastiques est plutôt gouvernée par la température, étant donné l'absence de réaction chimique entre les composants. Avec des données de viscosité isotherme, il est possible de modéliser le comportement visqueux des polymères en fonction de la température ou du taux de cisaillement. En couplant ces données avec celles du degré de polymérisation obtenues par DSC, il est possible de modéliser  $\eta = \eta(T, \alpha)$  ou  $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ .

### 1.3.2.1 Modèles rhéologiques

Plusieurs chercheurs ont créé des modèles rhéologiques afin de mieux comprendre l'évolution de la viscosité des polymères thermodurcissables et thermoplastiques. Le modèle d'Arrhenius présenté pour la première fois en 1889 représentait l'influence de la température sur le taux d'inversion du saccharose [44]. Par la suite, cette relation a dicté plusieurs réactions chimiques et a été utilisée par plusieurs chercheurs pour modéliser la dépendance à la température de la viscosité des polymères [45-48]. Le modèle Williams-Landel-Ferry (WLF) [49] est aussi un modèle très utilisé tant pour les thermodurcissables que pour les thermoplastiques. Il permet de modéliser la dépendance de la viscosité à la température en prenant en compte la température de transition vitreuse considérée constante.

La réaction chimique de polymérisation présente dans les polymères thermodurcissables entraîne simultanément l'augmentation de la  $T_g$ . Il est donc évident que la viscosité dépend non seulement de la température, mais aussi de l'avancement de la réaction de polymérisation. C'est dans cette optique que le modèle d'Arrhenius et le modèle de *WLF* furent modifiés [50, 51] dans le but de prendre en compte l'effet du temps.

D'autres modèles empiriques ont été développés, afin de bien cerner la viscosité en fonction du degré de polymérisation. Macosko et Castro [52] ont développé un modèle de viscosité basé sur un point de gel observé dans les courbes obtenues expérimentalement pour l'injection de polyuréthane dans un moule [52]. Un autre modèle empirique très utilisé [53] fut modifié par Shanku et Al. [54]. Selon leurs résultats, la viscosité ne varie pas linéairement avec le degré de polymérisation, ils ont plutôt opté pour un modèle similaire, mais quadratique. Kenny et Opalicki [55] ont développé un modèle empirique un peu plus complexe contenant des variantes des modèles présentés par Macosko et Castro [52] et *WLF* modifié [51] à partir de données isothermes de viscosité [55].

La viscosité peut aussi être présentée en fonction du taux de cisaillement et modélisée par la loi de puissance [56] basée sur l'observation d'une plage linéaire de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sur un graphique log-log. D'autres modèles tels que celui de Carreau ou de Cross sont aussi utilisés, mais ne sont pas présentés dans le **Tableau 1-3**.

### 1.3.2.2 Correspondance entre la viscosité complexe et en cisaillement

Les mesures de viscosité se font à l'aide d'un rhéomètre avec une sollicitation en fréquence ou en cisaillement. Les mesures faites en fréquence donnent lieu à une mesure de viscosité complexe  $\eta^*(\omega)$  tandis que la viscosité trouvée en cisaillement est notée  $\eta(\dot{\gamma})$ . La relation de Cox-Merz [57] permet de relier les deux mesures dans le domaine de viscoélasticité linéaire :

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (23)$$

Tableau 1-3: Modèles rhéologiques de prédiction de la viscosité.

<b>Arrhenius, 1889</b>	$\eta_o(T) = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \quad (24)$ <p>Où <math>\eta_o</math> est la viscosité, <math>E_{\eta}</math> l'énergie d'activation du fluide.</p>
<b>Dual Arrhenius viscosity model [50]</b>	$\ln \eta(t, T) = \ln \eta_{\infty} + \left(\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}\right) + tk_x \exp\left(\frac{\Delta E_k}{RT}\right) \quad (25)$ <p>Où <math>\Delta E_{\eta}</math> est l'énergie d'activation du fluide, <math>\Delta E_k</math> est l'énergie d'activation de la polymérisation.</p>
<b>Modèle WLF [49]</b>	$\ln \frac{\eta(T)}{\eta_g} = \frac{-C_1(T-T_{g0})}{C_2+T-T_{g0}} \quad (26)$ <p>Où <math>T_{g0}</math> est la température de transition vitreuse du système non-polymérisé et <math>\eta_g</math> est la viscosité à <math>T_g</math>. <math>C_1</math> et <math>C_2</math> sont des constantes indépendantes de la température.</p>
<b>Modèle WLF modifié [51]</b>	$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = \frac{-C_1(T)[T-T_g(T,t)]}{C_2(T)+T-T_g(T,t)} \quad (27)$ <p>Où <math>T_g</math> augmente avec l'avancement de la réaction de polymérisation et <math>\eta_g</math> est la viscosité à <math>T_g</math>. <math>C_1</math> et <math>C_2</math> sont des paramètres dépendants de la température.</p>
<b>Modèle Castro-Macosko [52]</b>	$\frac{\eta}{\eta_o} = \left[ \frac{\alpha_c}{\alpha_c - \alpha} \right]^{A+B\alpha} \quad (28)$ $\eta_o(T) = A_{\eta} \exp\left(\frac{E_{\eta}}{RT}\right) \quad (29)$ <p>Où <math>\alpha_c</math> est le degré de polymérisation au point de gel et <math>A, B, A_{\eta}</math> et <math>E_{\eta}</math> sont des constantes établies expérimentalement.</p>
<b>Modèle empirique [53]</b>	$\eta(T, \alpha) = \eta_o \exp\left(\frac{U}{RT} + K\alpha\right) \quad (30)$ <p>Où <math>K</math> est une constante et <math>U</math> est l'énergie d'activation du fluide.</p>
<b>Modèle de Shanku et Al. [54]</b>	$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{U}{RT} + K_1\alpha + K_2\alpha^2\right) \quad (31)$ <p>Où <math>K_1</math> et <math>K_2</math> sont des paramètres dépendants de la température et <math>U</math> est une constante indépendante de <math>\alpha</math>.</p>
<b>Modèle de Opalicki et Kenny [55]</b>	$\eta = \eta_g \exp\left(\frac{-C_1(T-T_g(\alpha))}{C_2+T-T_g(\alpha)} \left[ \frac{\alpha_g}{\alpha_g - \alpha} \right]^n\right) \quad (32)$ <p>Où <math>n</math> est une constante et <math>\alpha_g</math> est le degré de polymérisation au point de gel.</p>
<b>Loi de puissance [56]</b>	$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (33)$ <p>En cisaillement simple. Où <math>n</math> est l'indice de la loi de puissance.</p>

### 1.3.3 Analyses thermomécaniques

Un analyseur dynamique thermomécanique (DMA) est souvent utilisé pour évaluer l'évolution des propriétés mécaniques des composites après la réticulation de la résine [26]. Les analyses thermomécaniques permettent aussi de déterminer, entre autres, les modules d'Young en mode statique, les modules complexes en mode dynamique et les différentes  $T_g$  selon les fréquences de sollicitation sur des échantillons solides [58].

#### 1.3.3.1 Calcul des modules d'Young et complexes

En analyse DMA, les essais en mode statique permettent la détermination du module d'Young des polymères thermodurcissables. Le module d'Young (ou module d'élasticité) est déterminé en utilisant la loi de Hooke [59]:

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{donc} \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (34)$$

où  $\sigma$  est la contrainte (MPa),  $E$  le module d'Young (MPa) et  $\varepsilon$  la déformation. Le module d'Young est donc calculé avec la pente dans la zone linéaire de la contrainte en fonction de la déformation.

Contrairement au mode statique, les propriétés mécaniques en mode dynamique sont calculées à partir d'une force (souvent de type sinusoïdal) appliquée de manière périodique selon une fréquence (en Hz). Il existe par conséquent un déphasage  $\delta$  entre la contrainte et la déformation. La contrainte et la déformation s'écrivent de la manière suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (35)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (36)$$

Où  $\sigma$  est la contrainte (MPa),  $\omega$  la fréquence (Hz) et  $\delta$  l'angle de déphase ( $^\circ$ ).

Ensuite, la contrainte peut être séparée en deux composantes avec la même fréquence; soit une composante appelée « en phase » et l'autre « hors de phase » avec un angle de  $90^\circ$ .

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos\delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin\delta \quad (37)$$

Et en divisant l'équation (37) par  $\varepsilon_0$  il est possible d'obtenir :

$$\frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0 \cos\delta}{\varepsilon_0} \sin(\omega t) + \frac{\sigma_0 \sin\delta}{\varepsilon_0} \cos(\omega t) \quad (38)$$

Et l'équation devient :

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad (39)$$

Où  $E'$  représente la partie réelle du module d'élasticité et correspond à l'énergie emmagasinée dans le matériau et  $E''$  représente la partie imaginaire du module d'élasticité et correspond à l'énergie dissipée par le matériau. Le rapport entre ces deux valeurs est donné par :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (40)$$

### 1.3.3.2 Calcul de la température de transition vitreuse

Lorsque mesurée avec la DMA, la  $T_g$  est représentée par un changement dans les propriétés mécaniques du matériau. Par ailleurs, la température de transition vitreuse  $T_g$  représente un changement d'état du matériau, lorsqu'il passe de l'état dur et fragile à un état mou et caoutchouteux. Il s'agit plus spécifiquement d'un changement au niveau du volume libre. Graphiquement, cette température se manifeste par une chute importante du module de conservation  $E'$  dans le graphique du module (MPa) en fonction de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ). Autrement dit, c'est le point d'inflexion de la courbe  $E'$  montré à la **Figure 1-11**. Étant donné que la  $T_g$  dépend de la fréquence de sollicitation lorsque calculée en mode dynamique, elle est souvent donnée pour une fréquence de 1 Hz [60].

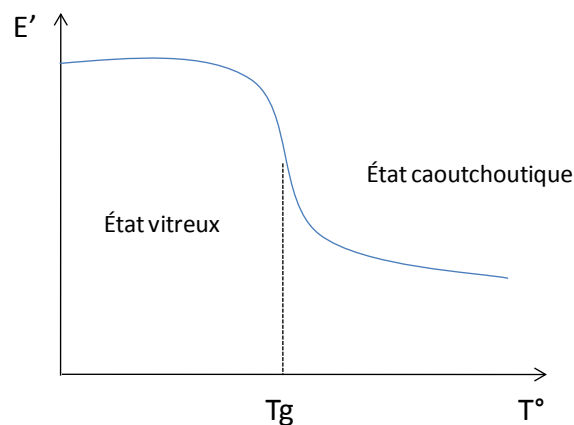


Figure 1-11: Variation de  $E'$  avec la température.

## 1.4 Vieillissement hygrothermique

Dans le domaine aéronautique, les matériaux utilisés sont sujets à de nombreuses contraintes tant mécaniques que thermiques. L'emploi des matériaux composites amène beaucoup d'avantages en termes de propriétés mécaniques et de propriétés spécifiques. Par contre, les composites sont susceptibles à des changements dans leurs propriétés quand ils sont exposés à l'humidité. Les panneaux sandwichs avec une âme en aramide et les résines époxy constituant les composites structuraux des ameublements intérieurs étudiés dans ce projet sont reconnus pour absorber une quantité considérable d'eau [1, 2]. Plusieurs études ont donc été effectuées afin de bien comprendre les différents mécanismes d'absorption et de désorption d'eau dans les résines époxy [61, 62] et dans les panneaux composites sandwichs à structure en nid d'abeille [63, 64].

Même si les composants étudiés se trouvent à l'intérieur de l'avion, ils peuvent quand même être affectés par des changements de température ou d'humidité. Au Québec, il n'est pas surprenant d'atteindre des valeurs d'humidité relative de 60 %HR dans les endroits clos. De plus, lorsqu'un avion se trouve dans le désert sans passagers à bord, la température à l'intérieur peut grimper facilement.

### 1.4.1 Résine époxy

L'eau qui s'introduit dans l'adhésif peut causer différents effets, notamment sur la chimie de l'adhésif. La plastification de l'adhésif causée par l'eau demeure la principale cause de perte des propriétés lors d'un vieillissement hygrothermique. Une brève description de la plastification est présentée dans cette section ainsi que les résultats de quelques recherches sur l'effet du vieillissement hygrothermique sur les adhésifs époxy.

#### Plastification par l'eau

Lors du vieillissement d'un adhésif dans l'eau ou en environnement humide, des molécules d'eau peuvent s'insérer dans le réseau moléculaire de l'adhésif. En s'introduisant, l'eau brise les liaisons secondaires (forces de van der Waals, ponts hydrogène) entre les groupes polaires qui s'étaient formés entre deux chaînes voisines de polymère. L'eau peut donc se greffer aux molécules et détruire un peu la cohésion mécanique du réseau qui était en partie assurée par les liaisons secondaires. Ce qui a pour effet d'augmenter la mobilité moléculaire et diminue la  $T_g$

[65]. Cependant, les liaisons primaires dans un polymère réticulé (liaisons covalentes) ne sont pas rompues par l'introduction de l'eau.

#### Recherches concernant le vieillissement hygrothermique

Browning [66] a présenté ses recherches concernant la perte des propriétés à haute température des résines époxy lorsqu'elles sont exposées à l'humidité. Les hypothèses de ses recherches se basaient sur la perte des propriétés causée soit par la plastification de la résine ou par l'apparition de microfissures engendrées par l'absorption d'humidité. Les essais simulaient les conditions environnementales subies par un avion et les résultats ont montré une diminution de  $T_g$  jusqu'à la stabilisation de l'absorption d'humidité dans les échantillons. De plus, l'absorption d'humidité est augmentée par les pics thermiques (149 °C) lors du vieillissement. McKague, Reynolds et Al. [67] ont étudié une résine époxy possédant une  $T_g$  très élevée (246 °C), la résine a été cuite et post cuite avant d'être mise dans une chambre environnementale à des températures allant de 24 °C à 91 °C. Il a été observé que la  $T_g$  diminue considérablement jusqu'à la saturation d'humidité dans l'échantillon.

En 1983, Johncock et Tudgey [68] ont mentionné dans leurs écrits les précédentes recherches des forces armées américaines menant à la conclusion que la combinaison de l'eau et de l'humidité pouvait mener à de sérieuses faiblesses de la résine. L'absorption d'eau plastifie la résine et diminue sa  $T_g$  en fonction de l'eau absorbée.

Lors de leurs recherches, Mijovic et Al. [69] ont démontré l'influence de la température sur l'absorption d'eau par la résine. Pour se faire, ils ont soumis des échantillons de résine époxy renforcée à un pourcentage d'humidité relative de 100 % couplé avec différentes températures allant de 22 °C à 90 °C. Des essais *DMA* ont été effectués sur les échantillons saturés d'eau montrant une diminution de la  $T_g$  de 277 à 211 °C. Les conclusions concernant l'influence de la température ont montré qu'une température plus haute avec un degré d'humidité constant est plus susceptible de faire diminuer la  $T_g$  qu'une température plus faible avec le même pourcentage d'humidité. Plus la température augmente, plus les chaînes de polymères sont mobiles et l'énergie thermique de l'eau s'élève. L'énergie thermique élevée peut être suffisante pour provoquer l'agitation des atomes et des molécules et rompre les liaisons de Van der Waals et les liaisons hydrogènes entre les molécules. Ce qui a pour effet d'augmenter la mobilité moléculaire et diminue la  $T_g$ . De plus, l'humidité peut pénétrer dans les réticulations plus denses à cause de



l'augmentation de la mobilité des molécules et par le même fait augmenter l'effet de plastification qui peut être causé par l'eau.

Les études de Hand et Al. [70] effectuées sur des époxy polymérisées immergées dans l'eau et exposées à humidité contrôlée (90 %HR, 323 K) ont permis une comparaison des effets causés par le vieillissement. Il a été montré que l'immersion dans l'eau permettait à l'adhésif d'absorber de l'humidité dans les 2 premiers jours et par la suite en absorber à un taux plus lent pour le reste de l'exposition. Les échantillons exposés à 90 %HR ont absorbé deux fois moins d'humidité que ceux immergés. L'augmentation rapide de poids est due aux particules qui absorbent l'eau avec une grande rapidité. Lorsqu'elles sont saturées, la matrice absorbe le reste à un taux plus lent.

Deneve et Al. [71] ont conclu que le module élastique et la  $T_g$  diminuent avec l'absorption d'eau pour des échantillons placés sous une humidité relative de 100 % avec différentes températures allant de 40 °C à 70 °C. Plus précisément, une réduction de  $T_g$  de 8 °C est observée pour 1 % massique d'absorption d'eau. Quelques années plus tard, Loh et Al. [72] ont remarqué une diminution du module élastique avec l'augmentation de l'humidité dans la résine lorsqu'elle est exposée à 81,5 %HR et 95,8 %HR et 50 °C ou immergée dans l'eau à 50 °C.

Xiao et shanahan [73], en immergeant leurs échantillons dans l'eau à 50 °C, 70 °C et 90 °C, ont observé que la  $T_g$  diminuait avec l'augmentation de la température d'immersion, proposant ainsi que la température faciliterait la diffusion de l'eau dans la résine. Dans une autre contribution, Musto et Al. ainsi que Liu et Al. [74-76] ont conclu qu'il y a présence d'eau localisée dans les micros vides de la résine lors d'un contact direct entre l'eau et la résine. D'autres molécules d'eau sont liées au réseau de réticulation par des liens hydrogènes qui se forment avec les groupes époxy hydrophiles. La diffusion de l'eau se fait, en premier lieu, par les liens avec l'époxy et, par la suite, dans les vides [75]. Par contre, c'est la fraction de l'eau liée qui est responsable de la plastification et non l'eau localisée dans les micros vides [76].

Kajorncheappunngam et Al. [77] ont immergé la résine époxy polymérisée à température ambiante et à 60 °C pendant 5 mois. Ils ont conclu que l'immersion dans l'eau cause la plastification et la réduction de la  $T_g$ . Un point important a été soulevé concernant l'état initial de la résine lorsqu'elle est immergée, puisque si l'échantillon n'est pas complètement polymérisé initialement, une autre polymérisation prend place. Cela est causé par l'absorption d'eau qui permet aux chaînes de devenir mobiles et de promouvoir la polymérisation que ce soit à haute ou

basse température. Cependant, l'augmentation de la température rend la diffusion et la réaction chimique plus rapide. L'étude des propriétés mécaniques a permis de conclure que la résistance ultime en traction augmente dans un premier temps à cause de la polymérisation additionnelle et, par la suite, diminue vers une valeur un peu plus petite que celle du polymère non vieilli (à cause de la plastification). Suivant cette optique, Perrin et Al. [78] ont observé une diminution de la  $T_g$  avec le gain de poids de l'échantillon (gain d'eau) pour une résine avec un degré de polymérisation de 0,9 immergée dans des bains d'eau déionisée à 20 °C, 40 °C et 65 °C. Ils ont donc confirmé ce que Kajorncheappunngam et Al. [77] avaient avancé quelques années plus tôt concernant une polymérisation additionnelle en immersion pour les résines avec un faible taux de conversion. Ils ont conclu que la polymérisation additionnelle compense l'effet de plastification, mais pas assez pour empêcher la diminution de  $T_g$ . Choi et Douglas [79] ont aussi constaté une augmentation de la densité de réseau de réticulation causé par une polymérisation additionnelle avec l'immersion des échantillons à des températures élevées. Cependant, une diminution de  $T_g$  est aussi observée, causée par la plastification engendrée par l'eau. Il y a donc deux effets contraires qui s'entrecroisent. Cependant, selon eux, l'effet de plastification est plus important.

Lapique et Al. [80] ont étudié les résines époxy qui polymérisent à température ambiante. Ils ont soulevé que ces résines polymérisées sous leurs températures de transition vitreuse vitrifient sans complètement être polymérisées, ce qui diminue drastiquement la réaction de polymérisation. Lors de leurs expériences, ils ont placé une résine complètement polymérisée dans un environnement à 40 °C et à 90-100 %HR pendant 36 jours. Les résultats ont montré que la masse de l'échantillon a augmenté. De plus, l'eau a agi comme un plastifiant en rendant la résine plus molle et en réduisant ainsi le module d'Young.

### 1.4.2 Panneaux composites sandwich

Les études sur les panneaux sandwichs sont limitées, mais très diversifiées puisque les combinaisons de matériaux possibles lors de l'élaboration d'une structure sandwichs sont nombreuses. Kuhbander et Al. [81] ont exposé des panneaux sandwichs constitués de peaux en aluminium et d'une âme en Nomex® à des températures tropicales pour des périodes de temps allant de six mois à cinq ans. Des indicateurs d'humidité ont été placés dans chaque panneau. Suite au vieillissement, aucun indicateur à l'intérieur des panneaux n'a indiqué un pourcentage d'humidité relative supérieur à 70 %HR après cinq ans. De plus, la masse des panneaux a

augmenté de 0,5 % en cinq ans et les tests en compression et en tension ont montré des résultats similaires pour des panneaux exposés pendant 5 ans et des panneaux non exposés aux conditions tropicales. Ils ont donc conclu qu'avec l'utilisation de matériaux appropriés dans leurs constructions, les panneaux à structure sandwich peuvent résister à des environnements chauds et humides, une affirmation reprise par Forgaty [82], dix ans plus tard.

Cise et Lakes [83] ont fait des tests sur des panneaux sandwichs avec des peaux en carbone-époxy et deux compositions d'âme différentes, soit en aramide et en fibre de verre, toutes deux recouvertes de résine phénolique. Ils ont immergé dans l'eau certains panneaux et en ont exposé d'autre à une humidité relative de 90 à 100 %HR. Ils ont observé qu'en milieu immergé, l'âme en aramide absorbe l'eau lentement, mais plus rapidement que lorsque seulement une petite partie du panneau est immergé. Dans la même optique, Choi et Al. [84] ont immergé à 70 °C des panneaux sandwichs carbone-époxy avec une âme en aramide (Nomex®) pendant 40 jours en faisant l'acquisition de l'augmentation de la masse pour mesurer le pourcentage d'humidité absorbé par le panneau. Après une semaine la masse d'eau accumulée excédait 15 %. Ils ont conclu qu'en présence d'humidité, la résistance en traction-compression au niveau de l'interface laminé-âme est réduite. Plus récemment, Tuttle [85] a instrumenté un panneau sandwich (peaux en graphite-époxy et une âme en Nomex®) dont les côtés étaient protégés contre l'infiltration d'eau. Il a, par la suite, introduit le panneau dans une chambre environnementale à 55,4 %HR et à 40 °C pour 12 mois. Selon Tuttle [85], l'entrée d'eau dans le panneau peut se faire de deux façons différentes, soit par capillarité causée par une imperfection de la structure ou par diffusion de l'eau dans les faces du panneau sandwich. Ses recherches ont prouvé qu'il y a une augmentation de 25 %HR dans le composite en un an. De plus, aucune fissure n'a été relevée dans le composite. La diffusion de l'eau dans les peaux semble donc être la cause principale de l'augmentation d'humidité.

Les recherches de Shafizadeh et Al. [86] présentaient une approche différente en immergeant seulement l'âme en Nomex® à 60 °C pendant 9,6 mois. Une absorption d'eau de 7 % massique a été enregistrée pour toute la durée de l'immersion. Au bout d'une semaine, l'absorption d'eau était d'environ 0,8 %. Une diminution d'environ 5,7 à 22% de la limite d'élasticité en flexion dans la direction *W* de l'âme a été enregistrée pendant une immersion de 38 semaines dans l'eau. Cependant les auteurs ont considéré cette diminution négligeable affirmant que les propriétés mécaniques de l'âme n'ont sensiblement pas changé avec l'absorption d'eau. Ce qui contredit les

résultats obtenus par Choi et Al. [84]. Les résultats des différentes études sont donc très différents selon la méthode et les matériaux utilisés.

## 1.5 Analyse des défauts de surface par déflectométrie

Les défauts sur la surface d'un objet peuvent être très subtils et échapper à la vigilance d'un œil fatigué. Un bon fini de surface améliore non seulement la qualité de l'assemblage final de la pièce, mais aussi son aspect esthétique. Cependant, l'aspect du fini de surface est très subjectif et dépend grandement des techniques et des normes de caractérisation utilisées. La qualité de surface varie non seulement d'une industrie à l'autre, mais aussi d'une chaîne de production à l'autre au sein de la même entreprise. De plus, la subjectivité du contrôle de la qualité des défauts de surface continue d'être dominée par le facteur humain, l'inspection visuelle étant la méthode la plus répandue. Il est donc primordial de proposer des techniques de mesure plus objectives, pouvant produire des données quantifiables. Bien que le profilomètre reste très utilisé, les solutions plus récentes pour l'analyse des défauts de surface sont souvent des procédés optiques. En plus du paramètre de rugosité arithmétique moyenne ( $Ra$ ), l'autre paramètre permettant l'analyse du défaut est la courbure de celui-ci. La courbure représentant plus fidèlement un défaut tel que vue par l'œil humain. Il a été montré qu'un défaut ayant un petit rayon de courbure et étalé sur une faible distance était plus visible qu'un défaut de grand rayon de courbure réparti sur une grande distance.

### 1.5.1 Principe de déflectométrie [87, 88]

Le principe est illustré à la **Figure 1-12**. Une caméra permet de capter l'image produite par une grille sur un objet réfléchissant. La grille est en fait une lumière structurée à motif périodique projetée sur une surface plane. Une lumière structurée est une source lumineuse modulée en intensité et codée. Chaque point de la grille est codé selon l'équation de l'intensité diffusée par la lumière :

$$I_i(\vec{R}) = I_0 [1 + \gamma \cos(2\pi \vec{f} \vec{R})] = I_0 [1 + \gamma \cos(\phi(\vec{R}))] \quad (41)$$

Lorsqu'une particule qui était au point  $\vec{R}$  sera rendue à la position  $\vec{r}$  alors la position sera notée :

$$\vec{r} = \vec{R} + \vec{U}(\vec{R}) \quad (42)$$

où  $\vec{U}(\vec{R})$  est le champ des déplacements directs.

Il est aussi possible d'écrire le champ de déplacement direct à partir de la configuration déformée selon l'équation :

$$\vec{U}(\vec{R}) = -\vec{u}(\vec{r}) = -\vec{u}[\vec{R} + \vec{U}(\vec{R})] \quad (43)$$

où  $\vec{u}(\vec{r})$  est le champ des déplacements inverses.

L'intensité du signal lumineux observé dans l'état déformé sera le même puisque le matériau ne change pas. On peut donc écrire :

$$I_f(\vec{r}) = I_i(\vec{R}) = I_i(\vec{r} + \vec{u}(\vec{r})) \quad (44)$$

$$\text{alors} \quad I_f(\vec{r}) = I_0 [1 + \gamma \cos(2\pi f \vec{r} + \phi(\vec{r}))] \quad (45)$$

où  $\phi(\vec{r}) = 2\pi f \vec{u}(\vec{r})$ . Les reflets des franges sont donc déplacés par rapport à leurs positions normales.

La caméra capte donc l'intensité du signal lumineux observé dans l'état déformé. Un traitement de données permet dans un premier temps de mesurer le déphasage des franges lumineuses ( $\phi(\vec{r})$ ). Le champ des déplacements lié aux défauts  $\vec{u}(\vec{r})$  est par la suite déduit.

Les mesures optiques permettent d'avoir des informations sur la surface. Si l'on considère une surface initiale plan  $z=0$ , lorsque cette surface est déformée on a une amplitude de  $z=z(x,y)$ . La pente locale selon  $x$  et  $y$  est la dérivée de la fonction  $z=z(x,y)$ . C'est donc la dérivée des déplacements hors plan selon  $x$  et  $y$ .

$$\theta_x = \frac{\delta z}{\delta x} \quad (46)$$

$$\theta_y = \frac{\delta z}{\delta y} \quad (47)$$

La courbure est la dérivée seconde de la pente locale et représente l'inverse du rayon de courbure  $R$  présenté à la **Figure 1-13**.

$$k_{xx} = \frac{\delta^2 z}{\delta x^2} = \frac{1}{R_x} \quad (48)$$

$$k_{yy} = \frac{\delta^2 z}{\delta y^2} = \frac{1}{R_y} \quad (49)$$

$$k_{xy} = \frac{\delta^2 z}{\delta x \delta y} \quad (50)$$

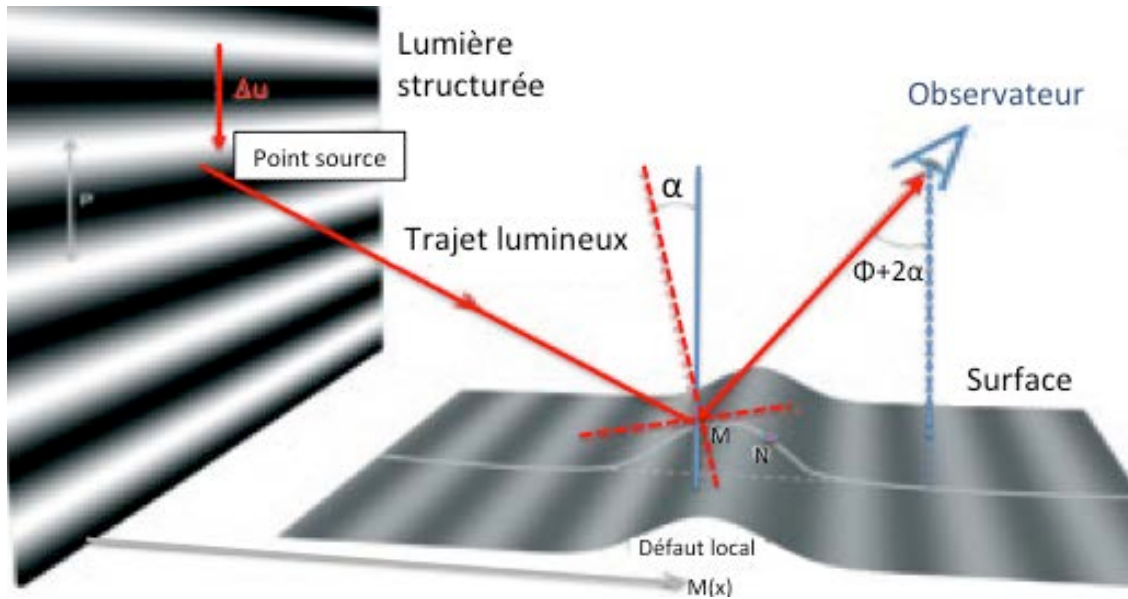


Figure 1-12 : Schéma expliquant la formulation mathématique du principe de déflectométrie (adapté de [89]).

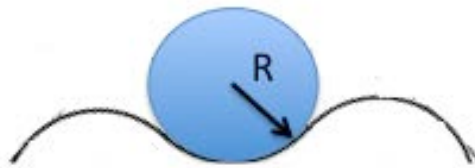


Figure 1-13: Rayon de courbure d'une surface.

L'analyseur de surface détermine donc les courbures suite à plusieurs traitements de données issus de la mesure de l'intensité du signal lumineux observé dans l'état déformé. Une cartographie des courbures peut par la suite être établie.

## CHAPITRE 2 MATÉRIAUX, INSTRUMENTS DE CARACTÉRISATION ET DE TESTS MÉCANIQUES

Ce chapitre présente les différents matériaux ainsi que la description des instruments nécessaires à leur caractérisation. Le **Tableau 2-1**, à la fin du chapitre, résume les différents instruments de caractérisation et les propriétés qui ont été mesurées dans le présent projet de recherche.

### 2.1 Matériaux utilisés

Deux adhésifs époxy différents sont utilisés par le partenaire industriel lors de la fixation des inserts dans les panneaux composites sandwichs. Ces adhésifs sont composés de deux parties et sont formulés en mélangeant le durcisseur et le monomère de résine. L'adhésif 1 consiste en un mélange de résine époxy, de Diglycidyl Ether de Bisphenol A (DGEBA), de butylphenyl glycidyl ether, de bisphenol A et de di butyl phtalate. La polymérisation de cette résine est effectuée à l'aide d'un durcisseur triamine composé de diméthylène propylène triamine et d'une résine polyamine. L'adhésif 2 est composé d'une résine époxy et d'un durcisseur amine comprenant de la résine polyamide, un composé amine et du polyéthylène polyamine propoxylé auquel est ajouté du noir de carbone.

Dans les chapitres 4 et 5 de ce mémoire, seul l'adhésif 2 a été employé, car il est couramment utilisé dans l'usine contrairement à l'adhésif 1 qui est utilisé quelques fois pour des réparations de zones de fixation.

Les panneaux composites sandwichs utilisés ont une épaisseur de 1,3 cm (0,5 po) et sont composés de deux peaux en fibre de verre/époxy (2 plis) et d'une âme en nid d'abeille de type Nomex®. Des peaux composites en fibre de verre/époxy (2 plis) constituant les panneaux sandwichs ont aussi été utilisées séparément afin de déterminer leur comportement individuel face à un vieillissement accéléré.

### 2.2 Instruments

La caractérisation d'une résine thermodurcissable nécessite l'utilisation de différents appareils afin de couvrir toutes les propriétés importantes d'une résine. La mesure des propriétés thermiques demande l'utilisation de la calorimétrie tandis que les propriétés mécaniques en

températures sont mesurées à l'aide d'un analyseur thermomécanique. Les propriétés de l'écoulement de la résine à l'état visqueux se mesurent plutôt par la rhéologie.

Les panneaux composites sandwichs et les peaux composites nécessitent l'utilisation d'une machine de traction possédant une cellule de charge assez importante pour déterminer leurs propriétés mécaniques. Ce qui impose l'utilisation d'une machine de traction électromécanique.

Certains équipements très spécifiques devaient être utilisés dans le cadre de ce projet pour aboutir aux objectifs. Les chambres de vieillissement environnementales ainsi que l'analyseur de surface par déflectométrie sont notamment des instruments importants pour le vieillissement accéléré et la détection des défauts de surface respectivement.

### 2.2.1 Machine de Traction Électromécanique

Le partenariat avec le Centre de Recherche Industrielle du Québec (*CRIQ*) a permis d'apporter une dimension supplémentaire à notre recherche. Leurs instruments, complémentaires à ceux du *CCHP*, ont permis de couvrir un axe de recherche supplémentaire : les tests mécaniques sur les panneaux composites sandwichs et les peaux composites. Dans le cadre de ce projet, il était nécessaire de savoir les causes de l'apparition des défauts de surface. Étant donné la combinaison de plusieurs matériaux (insert, panneaux composites sandwichs et résine) il était important d'analyser séparément l'influence des conditions environnementales sur l'adhésif, ainsi que sur les panneaux composites à structures sandwichs. La caractérisation des panneaux composites sandwichs et des peaux composites s'est faite via des tests mécaniques. La détermination de la résistance ultime en cisaillement dans l'âme du panneau composite sandwich et du module en traction des peaux composites ont permis de voir l'influence des conditions hygrothermiques sur les propriétés mécaniques. De cette façon, les recherches ultérieures ont pu être orientées selon les résultats obtenus.

Les machines de traction électromécanique sont utilisées pour les essais mécaniques statiques en traction et en compression. Elles peuvent aussi réaliser des essais de flexion, de cisaillement, de pelage et de délaminage. Ces machines peuvent être utilisées avec des chambres climatiques permettant d'effectuer des tests à des températures non-ambiantes.

La machine utilisée dans le cadre de ce projet était une machine de traction électromécanique *Instron 4206* fournie par le *CRIQ* (voir **Figure 2-1**). La cellule de charge utilisée était de 5 kN et



possédait une incertitude de 0,27 %. De plus, la vitesse de déplacement de la traverse a été contrôlée pour tous les tests en suivant les normes ASTM D3039 et ASTM C393.



Figure 2-1: Machine de traction *Instron 4206* du *CRIQ*.

Aucun extensomètre utilisé par le *CRIQ* ne pouvait résister à des températures plus élevées que l'ambiante. La mesure de déplacement a donc été calculée en fonction du déplacement vertical de la traverse avec une incertitude de 0,14 %. La rigidité de la machine de traction (corps déformable) a donc représenté une source d'erreur lors de la mesure du déplacement vertical de la traverse. Cette mesure a donc été moins précise que si elle avait été obtenue à l'aide d'un extensomètre.

## 2.2.2 Chambres hygrothermiques

Les chambres hygrothermiques étaient des équipements indispensables dans le cadre de ce projet de maîtrise puisqu'elles permettaient de faire subir un vieillissement aux échantillons. Les chambres hygrothermiques sont des enceintes dans lesquelles la température et l'humidité sont contrôlées. Deux des quatre chambres utilisées dans cette étude sont des chambres environnementales *Thermotron* (voir **Figures 2-2**) possédant un système de modulation de l'humidité. Les températures peuvent aller de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  [90] et l'humidité relative peut être abaissée jusqu'à environ 0 %HR. Elles peuvent aussi atteindre des humidités relatives environnant 100 %HR. La chambre de croissance double *Conviron* illustrée à la **Figure 2-3** possède deux enceintes dans le même équipement. Cette chambre est destinée à la réalisation de tests de germination pour les plantes où la température, l'humidité et l'éclairage sont contrôlés. Dans le cadre de ce présent projet de maîtrise, cette enceinte était adéquate pour effectuer le vieillissement des échantillons avec un taux d'humidité relative élevé.



Figure 2-2: Chambres environnementales *Thermotron* du CRIQ.



Figure 2-3: Chambre de croissance double *Convion* du *CRIQ*.

### 2.2.3 Calorimètre à balayage différentiel (DSC)

Un calorimètre à balayage différentiel (DSC) est un instrument qui permet de mesurer la chaleur de réaction d'un échantillon en le comparant à une référence. Il permet aussi de chauffer ou refroidir l'échantillon à travers un signal de température qui peut être linéaire ou modulé (M-DSC).

Les mesures en calorimétrie permettent de déterminer les enthalpies de réaction, le degré de polymérisation pour un cycle thermique donné ainsi que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) d'un échantillon. L'instrument utilisé dans ce projet était un calorimètre différentiel modulé (M-DSC) Q2000 de TA Instrument illustrée à la **Figure 2-4**.



Figure 2-4: DSC Q2000 de TA Instruments du CCHP.

Tous les essais ont été réalisés en mode modulé, lequel permet de décomposer le flux de chaleur en deux composantes réversible et non réversible. La M-DSC mesure un flux de chaleur qui provient de l'échantillon différent du flux de chaleur imposé. La composante réversible est reliée à la capacité calorifique laquelle est traduite par une variation de l'amplitude entre le flux de chaleur modulé imposé et mesuré puisque le changement de  $C_p$  modifie l'amplitude du signal. La composante non réversible est liée à la cinétique et se traduit par une différence de position entre le flux de chaleur modulé imposé et mesuré. Ainsi, cet instrument possède l'avantage de mesurer les variations du  $C_p$  et la réaction chimique de l'échantillon en même temps dans une seule expérience. L'équation (51) illustre la décomposition du flux de chaleur total en ses composantes réversibles et non réversibles.

$$\frac{dQ}{dt} = \underbrace{C_p \frac{dT}{dt}}_{\substack{\text{Composante} \\ \text{capacité calorifique} \\ \text{Signal réversible}}} + \underbrace{f(T, t)}_{\substack{\text{Composante cinétique} \\ \text{Signal irréversible}}} \quad (51)$$

## 2.2.4 Analyseur thermomécanique

La DMA Q 800 de T A Instruments présentée à la **Figure 2-5** a été utilisée dans ce projet. Cet appareil est particulièrement conçu pour la réalisation de tests mécaniques dynamiques avec un contrôle de la température. Différentes fixations afin de tenir l'échantillon peuvent être installées, la flexion 3 points et l'encastrement *dual cantilever* sont parmi les plus utilisés. La **Figure 2-6** illustre ces deux types de serre-joints. Dans le cadre de ce projet, la DMA a été utilisée afin de déterminer le module d'Young  $E$ , le module de conservation en fonction de la température  $E'$  et la  $T_g$  des échantillons de résine à l'état solide.



Figure 2-5: DMA Q800 de TA Instruments du CCHP.

Certaines restrictions devaient être respectées lors des tests mécaniques dynamiques avec cet instrument :

- La longueur effective pour la fixation en flexion 3 points est de 50 mm. Cette longueur correspond à la distance entre les supports de la partie fixe et la fixation localisés aux extrémités.
- Pour la fixation *Dual Cantilever*, la longueur effective est de 35 mm et correspond aux sections libres de l'échantillon entre les parties encastrees aux extrémités et au centre.

- Les dimensions des échantillons doivent être d'environ : 60 mm (longueur) x 10 mm (largeur) x 2 mm (épaisseur). Les dimensions exactes doivent être mesurées pour chaque échantillon et entrées dans les paramètres de l'essai de l'instrument.

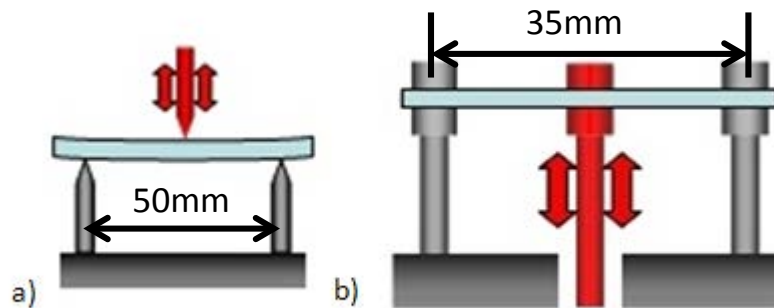


Figure 2-6: Schéma des fixations utilisées dans la DMA a) flexion 3 points et b) Dual Cantilever [91].

### 2.2.5 Analyseur de surface Ondulo

L'*Ondulo* commercialisé par la société *Visuol Technologies* est un instrument optique offrant une large gamme d'analyses. Il est utilisé pour caractériser entre autres les défauts de surface sur les carrosseries, évaluer la qualité des peintures ou la finition des composants métalliques polis miroir [92].

L'*Ondulo*, présenté à la **Figure 2-7**, est basé sur le principe de la déflectométrie. C'est un système qui permet, par l'intermédiaire d'une grille projetée et d'une caméra, de caractériser les défauts de forme d'un objet. Une lumière structurée à motifs périodiques est projetée sur une surface plane (écran ou mur). Cette lumière structurée est ensuite réfléctie sur la pièce à analyser et observée à travers une caméra digitale. La lumière réfléctie est déphasée par rapport à la lumière incidente due à la présence de déformations locales de la pièce. Ce changement de phase de la lumière structurée permet par l'intermédiaire d'un logiciel de mesurer la pente locale de l'échantillon sur toute la surface réfléctie. Cette pente peut être dérivée afin d'obtenir la courbure locale en un point créant ainsi une cartographie des courbures de la pièce. Cette cartographie

indique la présence de tous les défauts observables sur la surface de la pièce jusqu'à une précision de presque un micron. Cette caractérisation non destructive est avantageuse comparativement à l'observation visuelle, car cette dernière est sujette à l'interprétation de l'observateur. Par contre, le principe de la déflectométrie exige d'avoir une surface d'échantillon réfléchissante afin d'observer le reflet avec la caméra digitale, ce qui limite son utilisation à certains types de pièces. Dans le cadre de ce projet de recherche, le système *Ondulo* a été utilisé pour caractériser la présence de défauts de surface sur les panneaux composites sandwichs avec des zones de fixation (voir chapitre 5). Cette technique a aussi permis d'étudier l'avancement de la gravité des défauts pendant un vieillissement (voir chapitre 5).

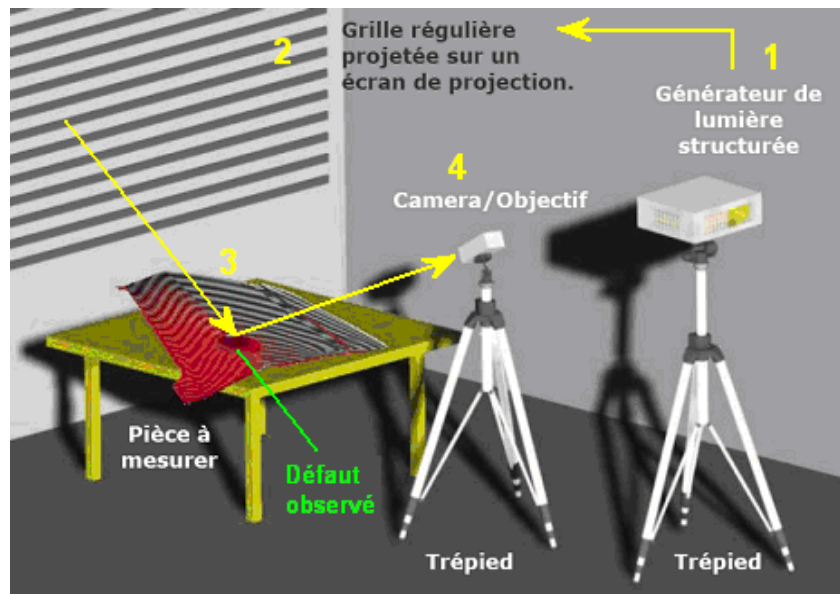


Figure 2-7: Technologie Ondulo [93].

## 2.2.6 Rhéomètre

Le rhéomètre MCR 501 d'Anton-Paar illustré à la **Figure 2-8** a été utilisé pour les analyses rhéologiques. Il s'agit d'un rhéomètre de nouvelle génération assurant une grande précision d'analyse avec moteur et transducteur combinés (CMT). La **Figure 2-9** illustre le type de géométrie plaques parallèles ainsi que la manière dont l'échantillon est placé.



Figure 2-8: Rhéomètre MCR 501 d'Anton-Paar du CCHP.

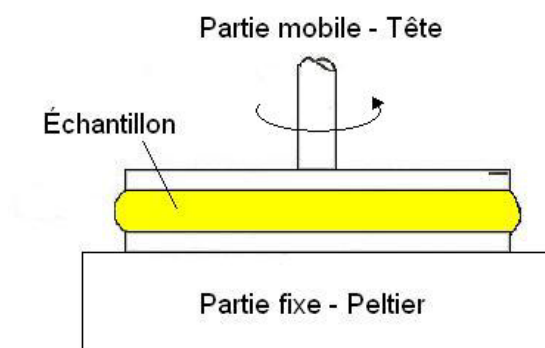


Figure 2-9: Géométrie à plaques parallèles.



La partie inférieure de la géométrie illustrée à la **Figure 2-9** est fixe et le contrôle de la température se fait via un four *Peltier*. Ce four est constitué de résistances électriques pour le chauffage et d'un circuit d'eau pour le refroidissement. La partie mobile de la géométrie est fixée sur la tête du rhéomètre. Lors d'un essai en mode cisaillement simple, la partie mobile effectue une rotation. L'échantillon est compris entre les parties fixe et mobile de la géométrie et déborde légèrement afin d'annuler les effets de bords.

Dans ce projet, la rhéologie a été utilisée pour mesurer le comportement de l'écoulement et la viscosité du polymère thermodurcissable à l'état liquide. Lorsqu'on applique un taux de cisaillement au fluide (comportement newtonien), on mesure une contrainte proportionnelle. La relation entre le taux de cisaillement et la contrainte permet de déterminer la viscosité dynamique selon l'équation (22). Les comportements non newtoniens sont caractérisés par une viscosité qui change en fonction du taux de cisaillement.

Tableau 2-1: Résumé des instruments utilisés et des propriétés mesurées.

Instrument utilisé	Sur quels matériaux?	Propriétés mesurées
Machine de traction électromécanique	-Panneaux composites sandwich -Peaux composites	-Résistance ultime en cisaillement dans l'âme (panneaux) -Module en traction (peaux)
Chambres hygrothermiques	-Résine -Panneaux composites sandwich -Peaux composites -Panneaux composites sandwich comprenant des zones de fixation (avec insert et résine)	N/A
DSC	Résines état solide	$T_g$ , Enthalpie de réaction résiduelle et totale, Degré de polymérisation
DMA	Résines état solide	$T_g$ , Module d'Young $E$ , Module de conservation $E'$ , Module visqueux $E''$
Analyseur de surface <i>Ondulo</i>	Panneaux composites sandwich comprenant des zones de fixation (avec insert et résine)	Courbure locale et défauts de surface
Rhéomètre	Résine état liquide	Comportement de l'écoulement, viscosité

## **CHAPITRE 3 CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET CHIMIQUES À TEMPÉRATURE AMBIANTE DES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX CONSTITUANT LA ZONE DE FIXATION**

Ce chapitre représente la première étape de caractérisation visant à étudier le comportement mécanique, thermique et rhéologique des matériaux utilisés pour la fabrication de panneaux composites sandwichs et de zones de fixation de ceux-ci. Dans un premier temps, le plan d'expériences de ce chapitre est présenté. Par la suite, une analyse détaillée en calorimétrie à balayage différentiel, une analyse thermomécanique et une analyse rhéologique des deux résines sont présentées. Chaque analyse contient la méthodologie utilisée, les résultats obtenus et les conclusions ressortant des analyses. De plus, la méthodologie et les résultats des essais de flexion sur des poutres composites sandwichs et des essais de traction sur les peaux constituant les panneaux sont présentés.

### **3.1 Plan d'expériences**

Le plan d'expériences présenté à la **Figure 3-1** a été développé dans le but d'établir les bases de comparaison et de mieux comprendre les phénomènes qui régissent le comportement des matériaux non vieillis. En premier lieu, des essais en calorimétrie différentielle ont permis de mesurer la réactivité des résines époxy. Ces essais en calorimétrie ont été séparés en quatre catégories. Les analyses préliminaires ont permis d'identifier la  $T_g$  et l'enthalpie de réaction des adhésifs étudiés. Le mélangeur automatique de l'adhésif 2 a été par la suite étudié afin d'avoir une meilleure idée sur sa capacité à mélanger la résine et le durcisseur et sur sa variabilité. Les études de polymérisation à température ambiante et de post-cuisson ont permis de connaître l'état réel des adhésifs lorsqu'ils sont utilisés en usine. Par la suite, les propriétés mécaniques et la température de transition vitreuse ont été confirmées par des tests thermomécaniques et finalement les essais rhéologiques ont permis de caractériser l'écoulement. De plus, des essais de flexion sur des poutres sandwichs et des essais de traction sur les peaux constituant les panneaux ont permis de confirmer les différentes propriétés fournies par l'industrie.

Les sections suivantes présentent les résultats de ces caractérisations suivant le diagramme de flux présenté à la **Figure 3-1**.

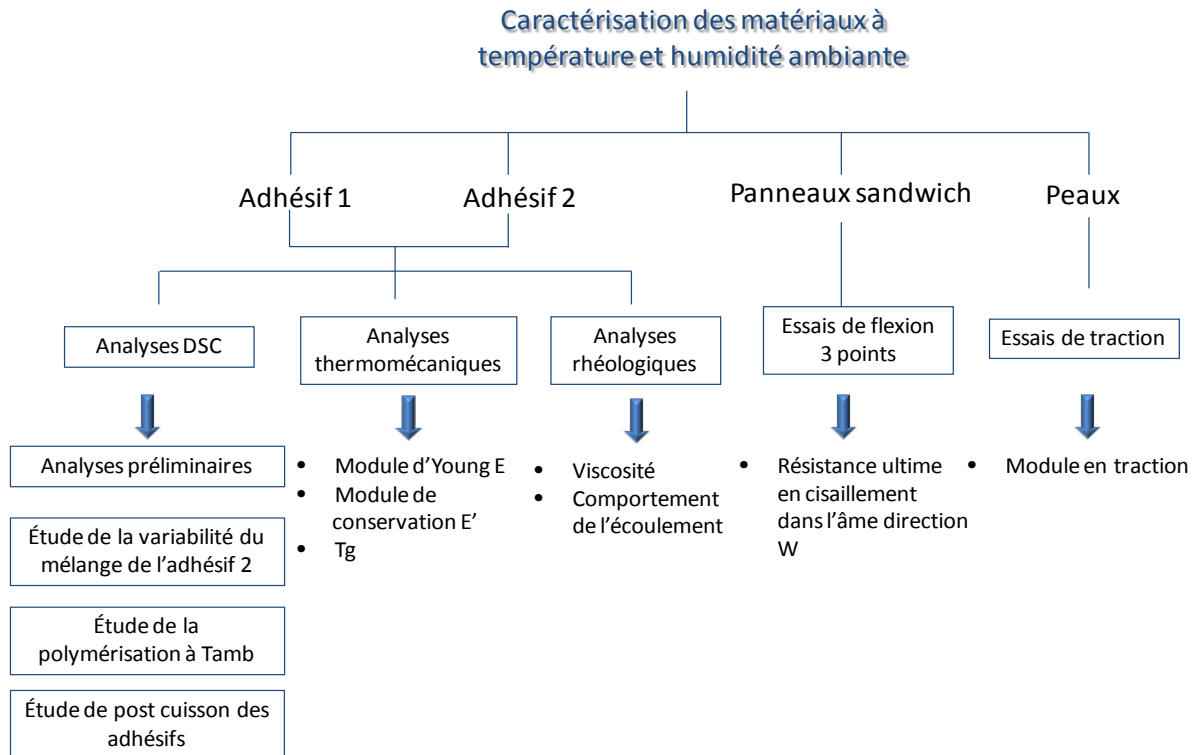


Figure 3-1: Plan d'expérience de la caractérisation des matériaux à température et humidité ambiante.

## 3.2 Caractérisation des résines époxy

### 3.2.1 Calorimétrie à balayage différentiel

La première partie de l'étude a consisté à des analyses par calorimétrie des deux adhésifs époxy utilisés par le partenaire industriel du projet pour fixer les inserts métalliques aux panneaux composites sandwichs. L'étude de calorimétrie a été divisée en quatre parties. Tout d'abord, les analyses préliminaires en M-DSC ont été effectuées afin de mesurer la réactivité des résines et de déterminer les températures de transition vitreuse. De cette façon, il a été possible d'évaluer la plage d'utilisation adéquate des adhésifs ainsi que leur enthalpie de réaction. Deuxièmement, l'étude de la qualité du mélange de l'adhésif 2 a été effectuée afin de vérifier l'homogénéité de l'adhésif lorsqu'il est injecté dans les panneaux composites sandwichs pour fixer les inserts. Les deux dernières études étaient axées sur les conditions de fabrication en usine. L'étude de

l'évolution de la polymérisation à température ambiante et l'impact de la post-cuisson imposée en usine ont permis de déterminer l'état de polymérisation réel des résines lorsqu'elles sont utilisées dans la fabrication de l'ameublement. Cette section présente les méthodologies utilisées ainsi que les résultats des caractérisations par calorimétrie pour chacune des quatre parties de l'étude.

### 3.2.1.1 Analyses préliminaires en MDSC

Le but des analyses préliminaires en M-DSC est de comprendre la cinétique de la réaction de polymérisation des deux adhésifs. Différents tests ont été effectués afin de définir, entre autres, l'enthalpie de réaction et la température de transition vitreuse. Cette dernière a été mesurée pour chaque monomère et en fonction du degré de polymérisation.

#### 3.2.1.1.1 Méthodologie

Les échantillons ont été préparés en mélangeant manuellement la résine et le durcisseur. Une goutte du mélange a été déposée dans une cupule hermétique que l'on a sellée avec une presse à sertir. La résine couvrait la totalité du fond de la cupule pour assurer une détection optimale au niveau des capteurs localisés sous la cupule dans la DSC. De plus, les cupules ont été testées immédiatement après leur fabrication afin de limiter l'impact de l'avancement de la polymérisation.

Les enthalpies de réaction totales ont été mesurées à l'aide de différentes rampes dynamiques allant jusqu'à 160 °C permettant ainsi la polymérisation complète de l'échantillon. La  $T_{g_{ultime}}$  a été mesurée sur un échantillon complètement polymérisé. Un refroidissement suivi d'une rampe dynamique ont été utilisés afin d'obtenir la  $T_{g_{ultime}}$  du matériau. La  $T_{g_0}$  a été obtenue en appliquant un refroidissement de l'échantillon non polymérisé à -90 °C suivi d'une rampe dynamique jusqu'à 160 °C.

Des maintiens isothermes à différentes températures ont également été effectués afin de simuler les conditions de fabrication des panneaux en hiver et en été. Tous les essais isothermes ont été suivis d'un refroidissement, puis d'une rampe dynamique jusqu'à 160 °C afin d'obtenir le  $\Delta H_{residuel}$  et la  $T_{g_{partielle}}$  associée au degré de polymérisation atteint lors de l'isotherme (voir **Figure 3-2**).

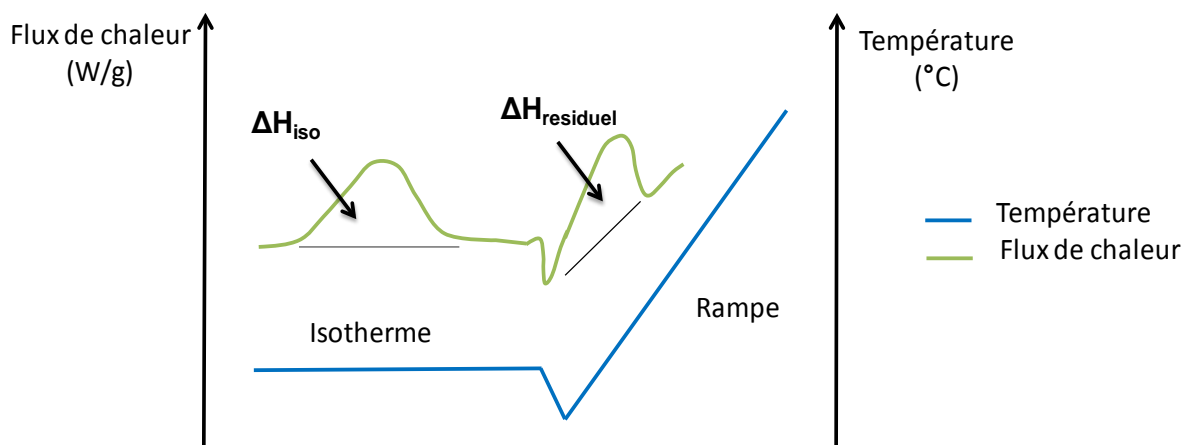


Figure 3-2: Analyse en M-DSC pour mesurer l'enthalpie de réaction et l'enthalpie résiduelle des adhésifs.

#### 3.2.1.1.2 Résultats

Des rampes dynamiques en M-DSC allant de 2 °C/min jusqu'à 5 °C/min ont été réalisées afin de mesurer l'enthalpie de réaction des adhésifs époxy. Pour chaque condition d'essai, trois tests ont été réalisés afin d'obtenir le comportement moyen du matériau. Les **Figures 3-3 et 3-4** présentent les courbes de réaction de réticulation de l'adhésif 1 à différentes vitesses de chauffage. Le flux de chaleur non réversible mesuré par M-DSC est reporté en fonction du temps et de la température respectivement. L'enthalpie de polymérisation relevant de la cinétique de polymérisation est le résultat de l'intégration du flux de chaleur non réversible en fonction du temps.

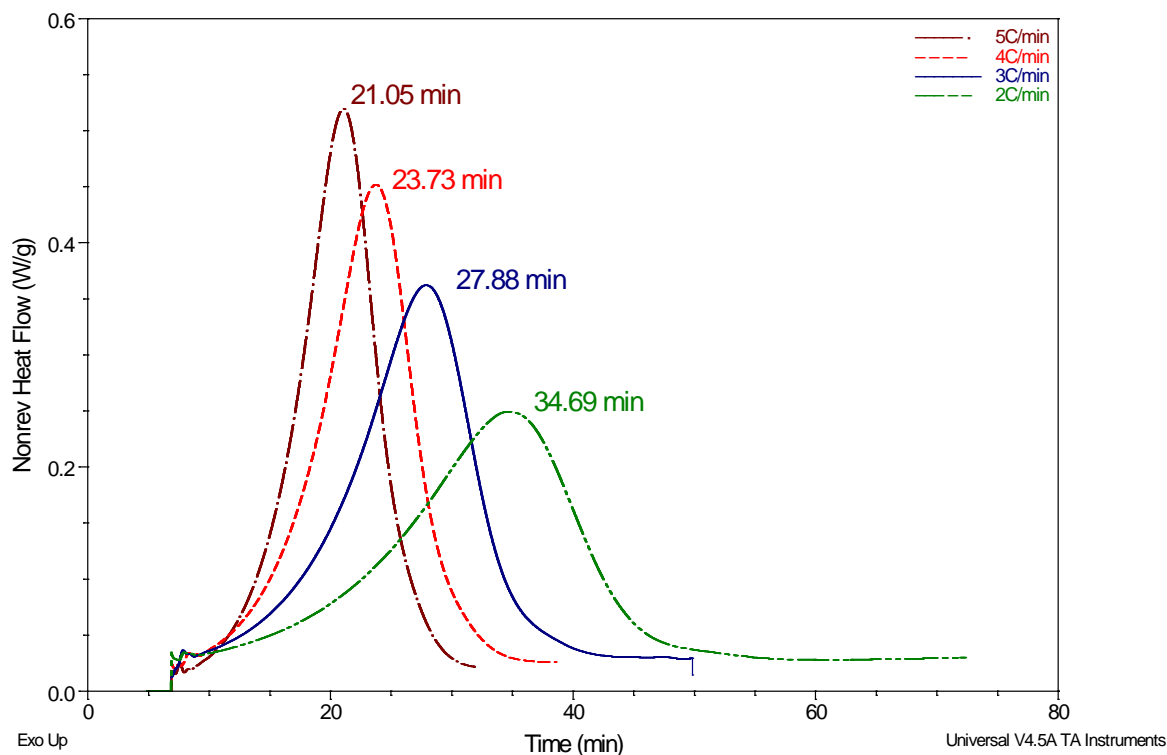


Figure 3-3: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 1 en fonction du taux de chauffage appliqué en MDSC.

La **Figure 3-3** illustre le déplacement du pic exothermique vers des temps plus longs lorsque le taux de chauffage diminue. La température maximale du pic de polymérisation  $T_{max}$  augmente également avec le taux de chauffage, tel que l'illustre la **Figure 3-4**. L'enthalpie totale de réaction  $\Delta H_T$  demeure cependant inchangée, peu importe la rampe en chauffage appliquée.

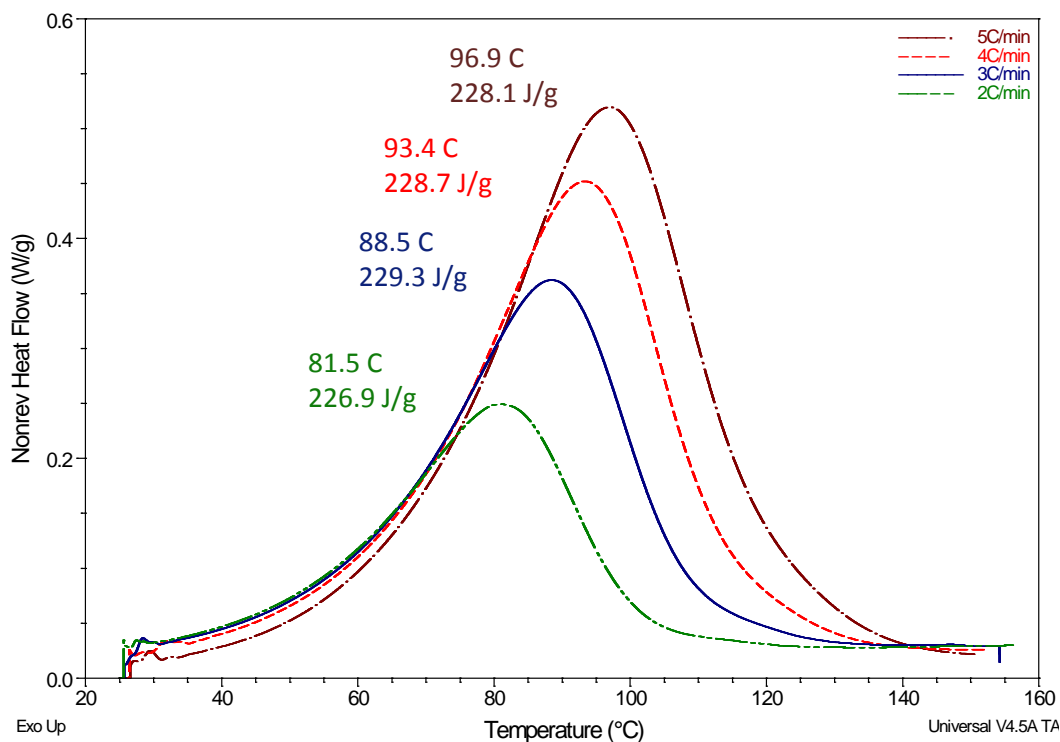


Figure 3-4: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 1 en fonction de la température.

Le **Tableau 3-1** regroupe les résultats d'enthalpie de réaction  $\Delta H_T$  et de température du pic exothermique pour les différents cycles thermiques de l'adhésif 1. La moyenne de  $\Delta H_T$  est de  $224 \pm 5$  J/g pour cette résine époxy. Tous les échantillons montrés au **Tableau 3-1** sont complètement polymérisés après avoir subi les différents cycles thermiques dans la M-DSC. Afin de confirmer la polymérisation complète des échantillons, un cycle thermique supplémentaire a été imposé aux échantillons ayant déjà subi les cycles thermiques montrés au **Tableau 3-1**. Le résultat n'a montré aucune chaleur de réaction supplémentaire générée par les échantillons.

Le résultat de  $T_{g_{ultime}}$  est représentatif d'une moyenne de trois échantillons entièrement polymérisés selon différents cycles thermiques illustrés au **Tableau 3-2**. La température  $T_{g_0}$  de l'adhésif 1 a été mesurée pour l'échantillon E38 pour une séquence dynamique démarrant à une température de  $-90^\circ\text{C}$  et pour une rampe en chauffage de  $5^\circ\text{C/min}$ . Elle est aussi présentée au **Tableau 3-2**.  $T_{g_{ultime}}$  et  $T_{g_0}$  ont été calculées par le point d'inflexion de la courbe de flux réversible en M-DSC comme illustré à la **Figure 3-5**.



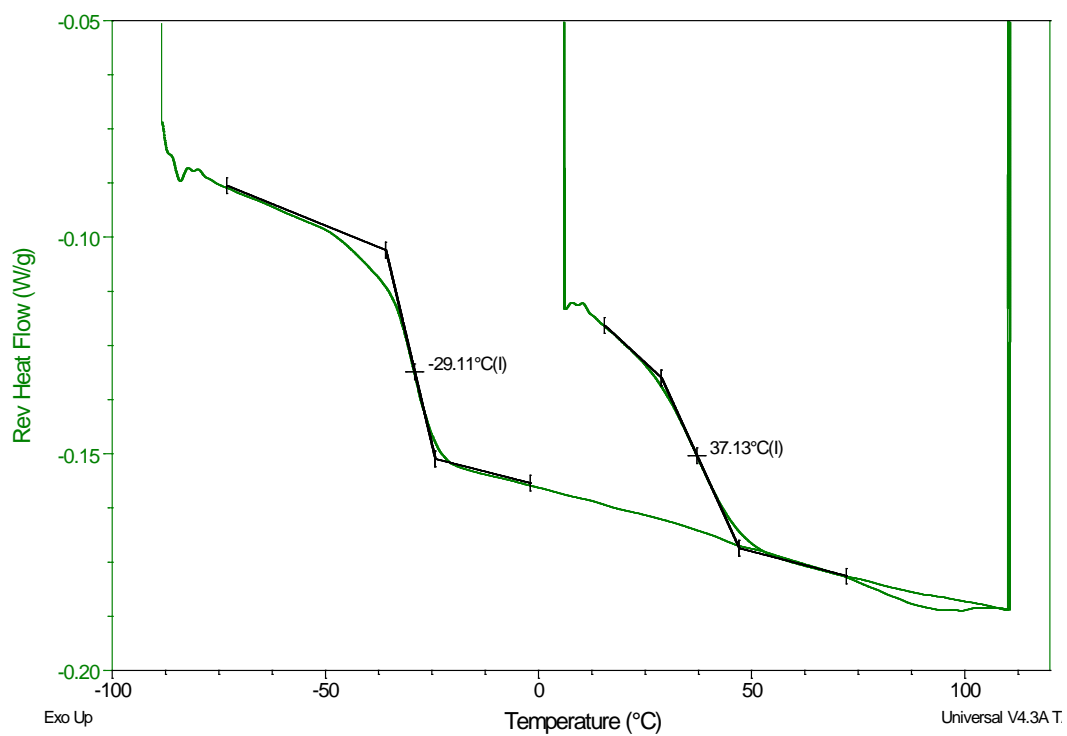


Figure 3-5 : Calcul de  $T_{g_{ultime}}$  et  $T_{g_0}$  par le point d'inflexion de la courbe de flux réversible.

Tableau 3-1: Résultats des essais en MDSC de l'adhésif 1 (rampes dynamiques).

<b>Échantillon</b>	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>T</sub> (J/g)</b>	<b>Cycle Thermique</b>
E17	82,0	229,7	2 °C/min de 25-160 °C
E23	81,5	226,9	2 °C/min de 25-160 °C
E29	80,9	216,3	2 °C/min de 25-160 °C
E20	86,9	221,7	3 °C/min de 25-160 °C
E25	88,5	229,3	3 °C/min de 25-160 °C
E30	87,6	207,6	3 °C/min de 25-160 °C
E19	91,9	227,2	4 °C/min de 25-160 °C
E26	93,4	228,7	4 °C/min de 25-160 °C
E31	92,0	222,5	4 °C/min de 25-160 °C
E27	96,9	228,1	5 °C/min de 25-160 °C
E21	95,1	227,6	5 °C/min de 25-160 °C
E32	95,5	227,0	5 °C/min de 25-160 °C
<b>Moyenne</b>		<b>224,4</b>	
<b>Écart-type</b>		<b>6,6</b>	

Tableau 3-2: Résultats de  $T_g$  ultime de l'adhésif 1 en M-DSC.

Échantillons	$T_g$ <i>ultime</i> (°C)	$T_{g0}$ (°C)	Cycle Température pour le calcul de $T_g$
E36	38,7	-	Rampe à 3 °C/min de 25 °C à 160 °C sur échantillon déjà <b>complètement</b> polymérisé
E3	34,3	-	Rampe 3 °C/min de 25 à 160 °C, suivi refroidissement jusqu'à -80 °C, suivi d'une rampe 3 °C/min jusqu'à 125 °C.
E38	37,1	-29,1	Rampe 5 °C/min de -90 °C à 120 °C, isotherme 120 °C pour 2h refroidissement à 0 °C, rampe 5 °C/min de 0°C à 120 °C
<b>Moyenne</b>	<b>36,7</b>	<b>-29,1</b>	

Des maintiens isothermes à différentes températures ont également été effectués afin de simuler les conditions de fabrication des panneaux des ameublements en hiver et en été. Des températures de 15 °C et 35 °C ont donc été choisies représentant les températures extrêmes de l'usine pendant l'année. Les températures de transition vitreuse ont été calculées par l'inflexion de la courbe du flux de chaleur réversible.

Les résultats d'enthalpie résiduelle de réaction ( $\Delta H_{\text{résiduel}}$ ) et de  $T_g$  des échantillons partiellement polymérisés de l'adhésif 1 lors des essais isothermes sont présentés au **Tableau 3-3**. De plus, les degrés de polymérisation  $\alpha_{\text{iso}}$  ont été calculés à partir de l'équation (15).

Les résultats du **Tableau 3-3** (E36 et E37) démontrent une température  $T_{g\text{partielle}}$  de l'adhésif 1 maintenu à 35 °C pendant 24 heures supérieure à la  $T_{g\text{ultime}}$  (voir **Tableau 3-2**). La  $T_{g\text{ultime}}$  se situe autour de 37 °C alors que la  $T_{g\text{partielle}}$  pour les séquences isothermes à 35 °C est de l'ordre de 58 °C. Ces résultats semblent être une conséquence du cycle thermique imposé. Il est probable qu'à une température donnée, la manière dont les ramifications se créent puisse conduire à l'obtention

d'un polymère de structure chimique différente. Ceci expliquerait cette différence de plus de 20 °C au niveau de la  $T_g$  mesurée.

Pour une meilleure visualisation de la polymérisation de l'adhésif 1, les exothermes résultant de la polymérisation dynamique du monomère de résine (échantillon E 3) et des échantillons partiellement polymérisés pendant 24 heures à 15 °C et 35 °C (échantillons E 35 et E 36) sont illustrés à la **Figure 3-6**. Certaines différences sont observables au niveau de la forme des exothermes. Tout d'abord, lors de la polymérisation dynamique, un seul pic exothermique est visible. Par contre, dans le cas d'un chauffage après polymérisation isotherme à 15 et 35 °C, deux pics de réaction sont observés. Ceci pourrait indiquer la présence de deux catalyseurs dans le mélange de l'adhésif 1. Durant la première partie de la réaction à basse température, le premier catalyseur crée une partie de la macromolécule avec un réseau tridimensionnel ayant une chimie bien établie. Par la suite, le second catalyseur prend le relai afin de compléter la polymérisation à haute température. Ce second catalyseur a une chimie différente du premier et donc la macromolécule sera différente. La chaîne centrale du polymère pourrait notamment présenter des différences au niveau de la séquence chimique et de la nature des ramifications. Ces différences pourraient être directement associées à l'action du second catalyseur et au moment auquel il entre en action. Le cycle thermique imposé aurait également une influence sur l'action de ces deux catalyseurs et donc de la macromolécule formée.

Ces différences au niveau de l'action des catalyseurs expliqueraient pourquoi ce second pic n'apparaîtrait pas dans le cas de la polymérisation dynamique, mais commencerait à être visible suite à un maintien isotherme à 15 °C et très présent pour un maintien isotherme à 35 °C. La chimie du réseau 3D du polymère résultant des maintiens isothermes pendant 24 heures à 15 °C et à 35 °C, considérées comme de basses températures et comme une polymérisation très lente, serait différente de celle résultant de la polymérisation dynamique rapide. Ceci expliquerait également que la  $T_{g_{ultime}}$  de 37 °C du polymère obtenue pour une polymérisation dynamique soit plus basse que la  $T_{g_{partielle}}$  de 58 °C du polymère polymérisé à 35 °C pendant 24 heures. L'étude de ce phénomène en particulier est cependant hors du contexte de cette recherche.

Tableau 3-3: Résultats des essais M-DSC isothermes de l'adhésif 1.

Échantillon	$Tg_{partielle}$ (°C)	$\Delta H_{res}$ (J/g)	$\alpha_{iso}$ (%)	Cycles thermiques
E35	19,7	67,9	69,7	Isotherme à 15 °C pendant 24 heures
E36	57,9	14,7	93,4	Isotherme à 35 °C pendant 24 heures
E37	58,0	15,9	92,9	Isotherme à 35 °C pendant 24 heures
E41	36,1	4,2	98,1	Isotherme à 50 °C pendant 24 heures

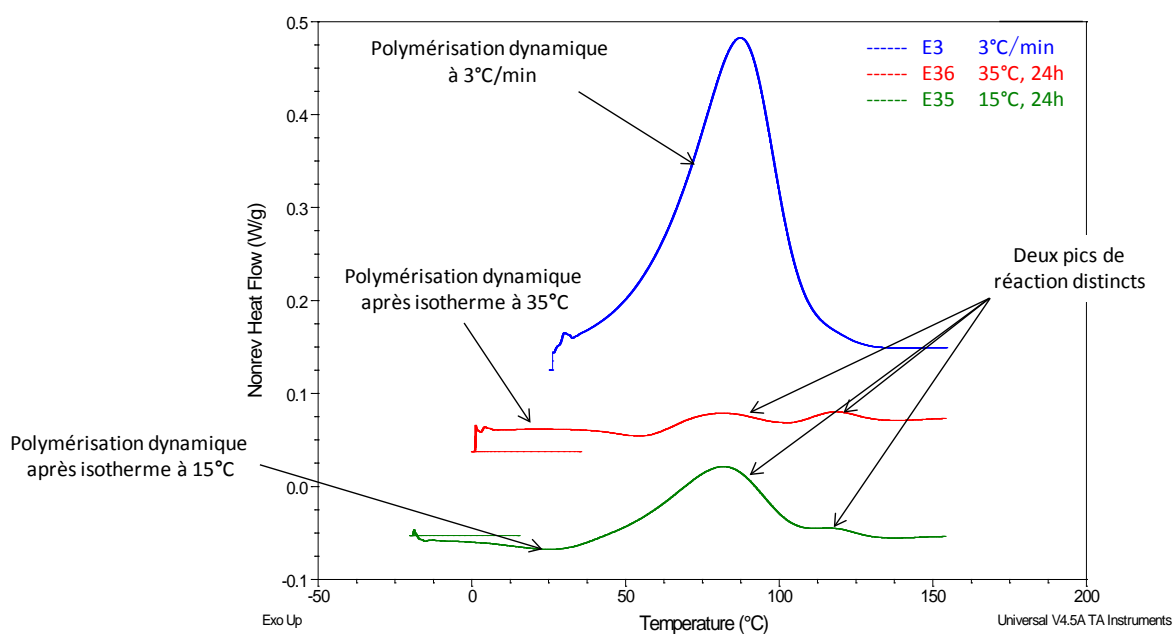


Figure 3-6: Enthalpies de réaction associées à une polymérisation dynamique (échantillon E3), à un cycle isotherme de 24 heures à 15 °C (échantillon E35) et un cycle isotherme de 24 heures à 35 °C (échantillon E36).

La même procédure d'essai par calorimétrie a été utilisée pour l'analyse de l'adhésif 2. Les **Figures 3-7 et 3-8** présentent l'évolution du flux de chaleur non réversible en fonction du temps et de la température respectivement pour des rampes en chauffage allant de 2 à 5 °C/min. L'évolution de la polymérisation est similaire pour toutes ces analyses, avec une enthalpie de réaction se situant autour de 343 J/g. Le **Tableau 3-4** présente les résultats d'enthalpie totale  $\Delta H_T$  et de température maximale de l'exotherme  $T_{max}$  pour l'adhésif 2. La température de transition vitreuse ultime de la résine entièrement polymérisée  $T_{g_{ultime}}$  a été analysée à partir d'un échantillon polymérisé selon une séquence dynamique en chauffage. Sa valeur est de 87,8 °C pour l'adhésif 2 (voir **Figure 3-9**). La température de transition vitreuse du monomère de résine  $T_{g_0}$  a été analysée de la même manière que pour l'adhésif 1 par une rampe dynamique en chauffage de 5 °C/min à partir d'une température de -90 °C. Sa valeur est de -21,8 °C pour l'adhésif 2 (voir **Figure 3-10**).

Des maintiens isothermes à 15 et 35 °C ont aussi été effectués pour l'adhésif 2 afin d'obtenir la  $T_{g_{partielle}}$  ainsi que  $\Delta H_{residuel}$  des échantillons partiellement polymérisés. Le **Tableau 3-5** résume les résultats obtenus en M-DSC lors des maintiens isothermes.

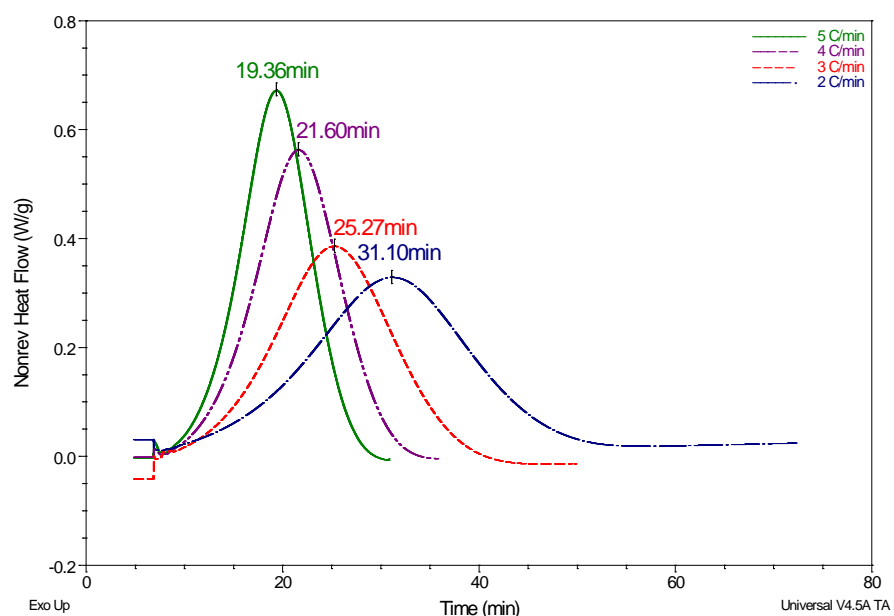


Figure 3-7: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 2 mesurée par M-DSC en fonction du taux en chauffage.

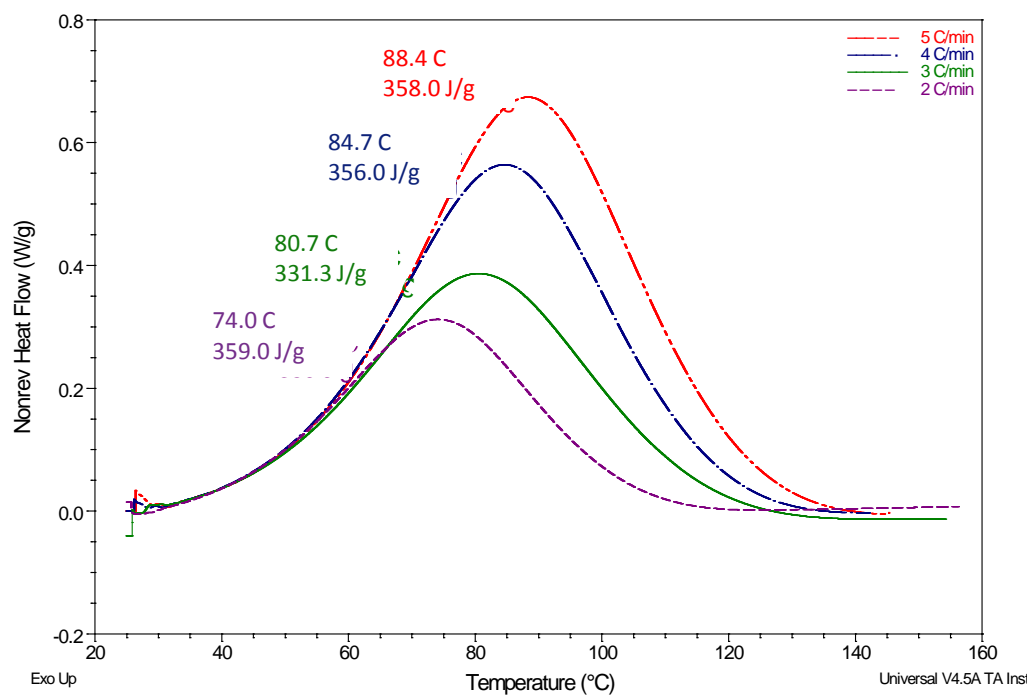


Figure 3-8: Avancement de l'exotherme de polymérisation de l'adhésif 2 en fonction de la température.

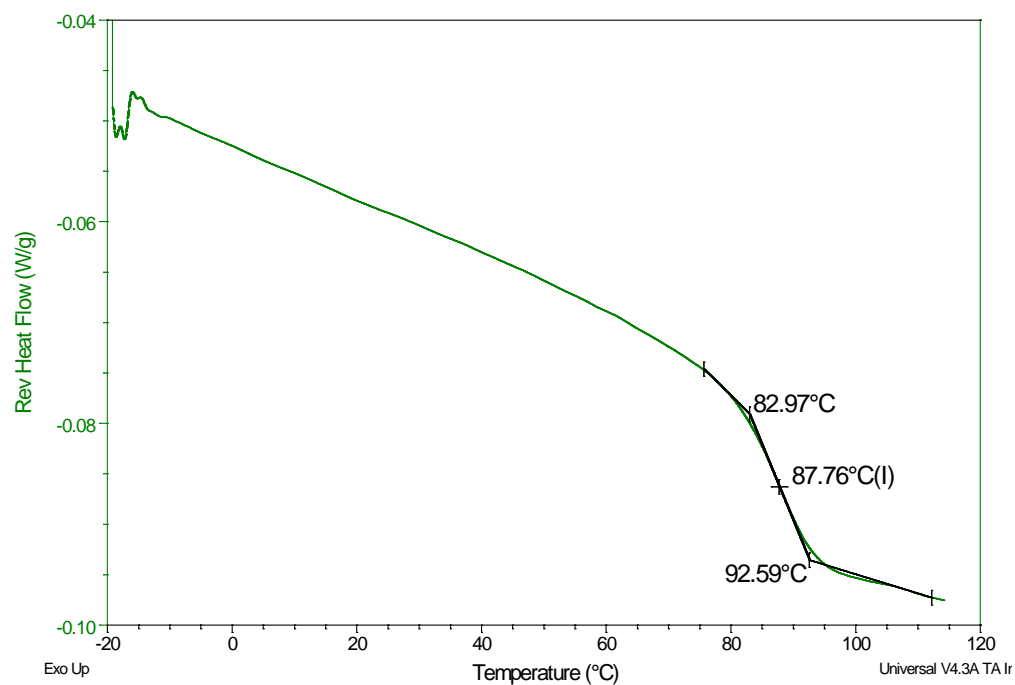


Figure 3-9: Calcul de la  $T_{g_{ultime}}$  de l'adhésif 2 avec le point d'inflexion de la courbe de flux réversible en M-DSC.

Tableau 3-4: Résultats des essais en M-DSC de l'adhésif 2 (rampes dynamiques).

Échantillon	$T_{max}$ (°C)	$\Delta H_T$ (J/g)	Cycle Thermiques
E4	80,2	343,6	3 °C/min de 25-160 °C
E5	80,7	331,3	3 °C/min de 25-160 °C
E7	74,0	359,0	2 °C/min de 25-160 °C
E8	84,7	356,0	4 °C/min de 25-160 °C
E9	73,6	326,9	2 °C/min de 25-160 °C
E10	88,4	358,0	5 °C/min de 25-160 °C
E14	90,4	346,9	5 C/min de 25-160 °C
<b>Moyenne</b>		<b>343,3</b>	
<b>Écart-type</b>		<b>12,7</b>	

Tableau 3-5: Résultats de  $Tg_{partielle}$  et d'enthalpie résiduelle  $\Delta H_{res}$  pour les cuissons isothermes de l'adhésif 2.

Échantillons	$Tg_{partielle}$ (°C)	$\Delta H_{residuel}$ (J/g)	$\alpha_{iso}$ (%)	Cycle thermique
E11	33,7	67,9	80,2	Isotherme à 15 °C pendant 24h
E12	59,7	45,6	86,7	Isotherme à 35 °C pendant 24h



### 3.2.1.1.2.1 Modélisation de la $T_g$

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation ( $\alpha$ ) pour l'adhésif 1 est difficile à modéliser puisque la présence probable d'un mélange de deux catalyseurs fait en sorte que le cycle thermique imposé a un impact important sur la chimie finale du polymère ce qui influence l'évolution de la  $T_g$ .

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation ( $\alpha$ ) pour l'adhésif 2 est illustrée à la **Figure 3-10**. Le modèle de Di Benedetto (équation (22)) a été utilisé pour modéliser cette évolution. Les paramètres de ce modèle sont résumés au **Tableau 3-6**.

Tableau 3-6: Paramètres du modèle de Di Benedetto pour l'adhésif 2.

$\lambda$	$T_{g0}$	$T_{g\infty}$
0,48	-21,8	87,8

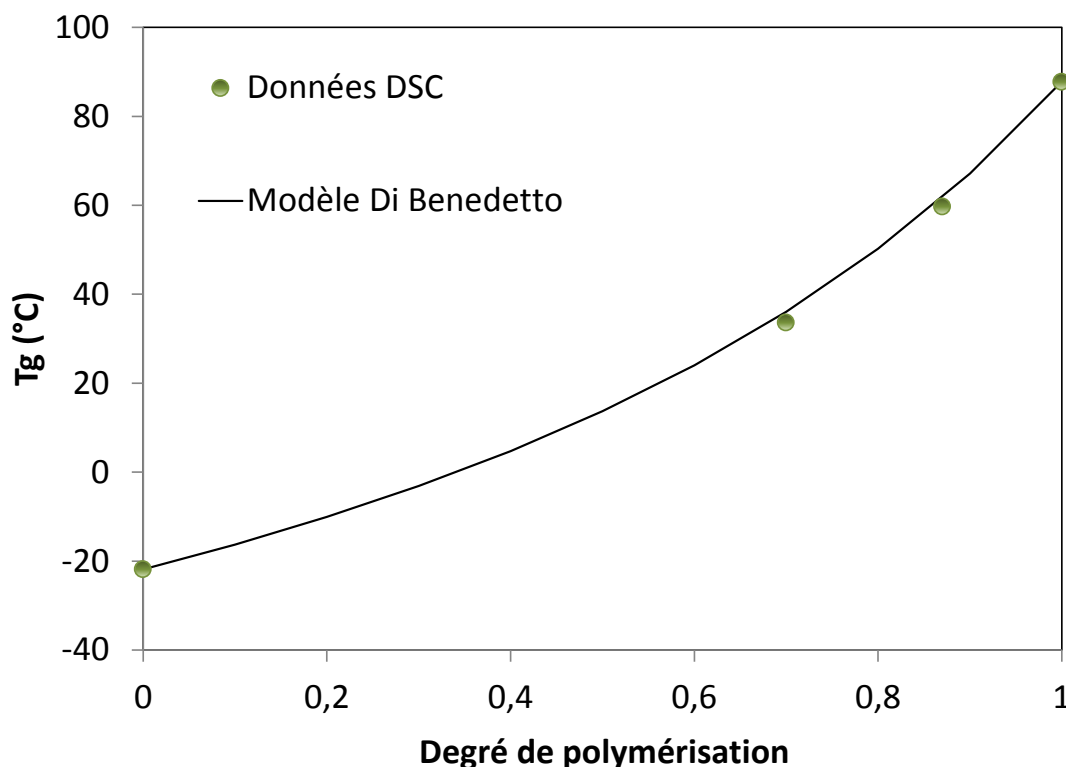


Figure 3-10: Évolution de la température de transition vitreuse en fonction du degré de polymérisation et modélisation selon l'équation de Di Benedetto pour l'adhésif 2.

### 3.2.1.1.3 Conclusion

Le **Tableau 3-7** résume les valeurs de température de transition vitreuse et les enthalpies de réaction totales obtenues lors de l'étude en calorimétrie dynamique des deux adhésifs. Les deux adhésifs possèdent de faibles  $T_{g_{ultime}}$  dues à la polymérisation à température ambiante. Ces valeurs de  $T_{g_{ultime}}$  représentent un souci potentiel lors de la mise en service de l'avion. En effet, la  $T_{g_{ultime}}$  de l'adhésif 1 avoisine les températures pouvant être atteintes dans l'avion, ce qui pourrait causer des déformations permanentes de l'adhésif. L'adhésif 2 possède une exotherme beaucoup plus importante, ce qui peut induire des variations thermiques lors de la fabrication. Les deux adhésifs sont utilisés pour la même fonction, mais présentent des disparités importantes, ce qui permet de douter sur l'équivalence des résines lorsqu'elles sont utilisées en usine.

Tableau 3-7: Résumé des valeurs importantes obtenues lors des essais en calorimétrie.

<b>Matériaux</b>	<b><math>T_{g_{ultime}}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{g_0}</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_{Total}</math> (J/g)</b>
Adhésif 1	36,7	-29,1	224,4
Adhésif 2	87,8	-21,8	343,3

### 3.2.1.2 Étude de la variabilité du mélange de l'adhésif 2

L'adhésif 2 est l'adhésif le plus fréquemment utilisé en usine. C'est une résine époxy bi-composante dont le mélange se fait à partir d'un mélangeur pneumatique à cartouche. La résine et le durcisseur se retrouvent dans la même cartouche, mais séparés par une membrane (voir **Figure 3-11**). Cette dernière se brise lorsque le mélangeur se met en marche. Un manche traversant la cartouche effectue un mouvement de va-et-vient en plus d'un mouvement de rotation. Seul le temps de mélange est contrôlé par l'utilisateur.

Le mélange de l'adhésif est une étape importante de la fabrication de panneaux composites sandwichs avec des zones de fixation. Un mélange non homogène peut conduire à des disparités entre les zones de fixation d'un même panneau puisqu'un mauvais mélange modifie le rapport

résine/durcisseur et de ce fait, les propriétés mécaniques et thermiques de l'adhésif. Les cartouches dans lesquelles la résine et le durcisseur se retrouvent montrent aussi des endroits critiques où le mélange est susceptible d'être de mauvaise qualité. De plus, deux tailles de cartouche sont utilisées en usine et il est important de déterminer si l'utilisation des deux types de cartouche mène à des résultats de mélange similaire. Cette étude a vait donc pour objectif principal d'évaluer l'impact du temps de mélange sur la polymérisation de l'adhésif 2 lors de l'utilisation du mélangeur pneumatique pour deux tailles de cartouches différentes. Un temps de mélange optimal était aussi recherché.

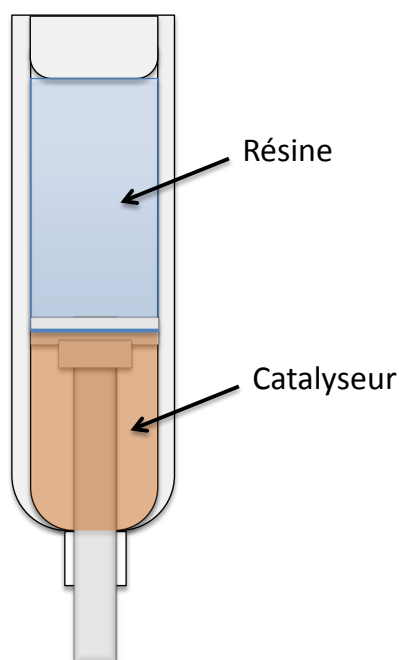


Figure 3-11: Cartouche en plastique d'adhésif 2 contenant la résine et le catalyseur (durcisseur).

#### 3.2.1.2.1 Méthodologie

Dans cette étude, la mesure de l'enthalpie pour évaluer la qualité du mélange a été utilisée puisqu'elle est dépendante de la composition de l'époxy et donc du mélange. De plus, le temps de mélange a été choisi comme le paramètre à varier puisqu'il pouvait être contrôlé facilement.

Premièrement, différents temps de mélange ont été déterminés en se basant sur ceux utilisés en usine. Ces temps variaient en fonction de la longueur des cartouches et étaient les suivants :

- pour les cartouches 2,5 oz : 0,5 min, 1 min, 2 min et 5 min ;
- pour les cartouches 8 oz : 5 min et 7 min.

Chaque cartouche de 2,5 oz a été divisée en cinq zones telles qu'illustrées à la **Figure 3-12a** tandis que la cartouche de 8 oz a été divisée en trois zones (voir la **Figure 3-12b**). Ces divisions étaient représentées par des traits de feutre sur la paroi.

Le contenu des cartouches a par la suite été mélangé selon les temps prédéterminés présentés ci-haut. La résine a par la suite été injectée sur des plateaux placés à l'intérieur d'un congélateur (pour arrêter rapidement la polymérisation). L'injection était arrêtée lorsque l'embout de la cartouche se retrouvait sur un trait de feutre délimitant ainsi une première zone. La deuxième injection se faisait sur un autre plateau et ainsi de suite.

Toujours dans le congélateur, trois (3) échantillons de chaque zone ont été prélevés pour chaque temps de mélange et déposés dans trois cupules hermétiques DSC que l'on selle avec une presse à sertir. En procédant de cette façon, il était donc possible de voir si une zone était bien mélangée grâce à l'observation de la disparité entre les trois échantillons d'une même zone.

Les analyses d'enthalpie résiduelle ont été réalisées en M-DSC avec une rampe en chauffage de 3°C/min, une amplitude en oscillation de  $\pm 0,48$  °C et une période de 60 secondes pour des températures allant de 0 °C à 160 °C. Cette séquence a été définie de manière à pouvoir comparer ces résultats aux analyses antérieures en M-DSC réalisées avec des échantillons mélangés manuellement. Une attention particulière a été portée pour définition des bornes d'intégration de l'exotherme de polymérisation du flux de chaleur non-réversible. Ces bornes ont été fixées à 25 °C et 120 °C pour la limite inférieure et supérieure respectivement.

L'enthalpie de réaction totale mesurée précédemment pour l'adhésif 2 est de 343 J /g (voir **Tableau 3-4**). Cette valeur correspond à un mélange idéal réalisé manuellement, les résultats de cette étude devaient donc s'en approcher. La polymérisation des échantillons en fonction de la position dans la cartouche, la polymérisation en fonction du temps de mélange et la polymérisation comparative de ces échantillons mélangés avec le mélangeur pneumatique et mélangés manuellement ont été étudiées et présentées dans les résultats qui suivent.

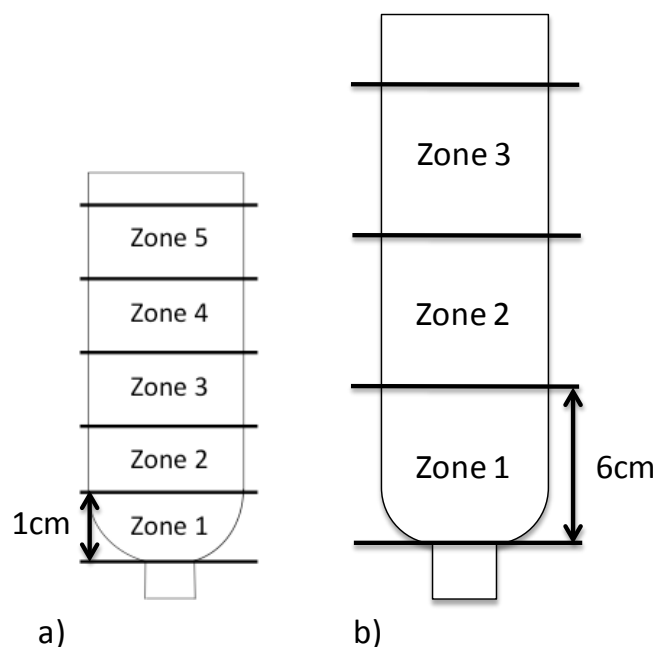


Figure 3-12: Divisions réalisées dans les cartouches de a) 2,5 oz b) 8 oz afin d'étudier la variabilité du mélange.

#### 3.2.1.2.2 Analyses de la qualité du mélange des cartouches de 2,5 oz

Les **Tableaux 3-8 à 3-11** présentent les résultats de l'enthalpie de réaction mesurée pour chacun des temps de mélange pour les cartouches de 2,5 oz. Chacun de ces tableaux présente une analyse par zone et pour un minimum de trois cartouches (échantillons).

#### **Analyse du mélange de 0,5 minute**

Tout d'abord, tel qu'illustré au **Tableau 3-8**, un mélange de 0,5 minute résulte en une importante variabilité de l'enthalpie de réaction à travers les zones de la cartouche. Cette variabilité se manifeste entre les différentes zones, ainsi qu'entre les échantillons d'une même zone. Il est donc très difficile de situer une tendance par rapport à l'uniformité du mélange. Un temps de 0,5 minute est donc insuffisant pour garantir une bonne qualité de mélange durcisseur-résine et une polymérisation adéquate.

### Analyse du mélange de 1 minute

Le même phénomène de grande disparité des résultats a également été observé après un mélange de 1 minute (voir **Tableau 3-9**). Les écarts-types demeurent très importants que ce soit au niveau des zones ou entre les échantillons d'une même zone. Un temps de mélange de 1 minute demeure aussi largement insuffisant pour obtenir un mélange adéquat.

### Analyse du mélange de 2 minutes

Dans le cas d'un mélange de 2 minutes, les différences entre les échantillons sont diminuées considérablement par rapport aux cas précédents (voir **Tableau 3-10**). Par zone, le plus grand écart-type est de 4 % et au niveau d'un même échantillon, toutes zones confondues, il est de 7 %. Bien qu'il y ait eu amélioration de la qualité du mélange, les écarts-types demeurent toutefois importants. Il est aussi à noter que l'enthalpie de réaction moyenne mesurée pour ce mélange (285 J/g) est plus petite que l'enthalpie mesurée pour un mélange idéal (343 J/g). Cependant, un temps de mélange de 2 minutes demeure insuffisant pour une homogénéité durcisseur-résine adéquate pour la polymérisation.

### Analyse du mélange de 5 minutes

L'étude du mélange de 5 minutes (voir **Tableau 3-11**) présente les résultats les plus homogènes. Les valeurs des enthalpies de réaction mesurées se ressemblent d'une zone à une autre, de même que les trois échantillons dans chaque zone avec une dérivation maximale de 3,5 %. De tous les mélanges effectués, le mélange de 5 minutes est celui dont les résultats sont les plus concluants et on peut constater qu'il est mieux mélangé dans l'ensemble, car les valeurs de chaleurs de réaction s'approchent de la valeur du mélange manuel de 343 J/g. Cette valeur demeure toutefois de plus de 40 J/g inférieure, la plus grande étant de 305 J/g.

Une différence est tout de même remarquée entre le mélange manuel et le mélange automatique avec le mélangeur pneumatique. Bien que cette différence diminue pour un temps de mélange plus important, elle est tout de même à considérer et remet en question l'efficacité du mélangeur pneumatique. La **Figure 3-13** regroupe les résultats moyens par zone et par temps de mélange. L'écart-type y est également présenté. Cette figure comparative montre clairement comment la

qualité du mélange augmente progressivement dans toutes les zones avec le temps de mélange. De plus, l'augmentation du temps de mélange permet d'avoir un adhésif mieux mélangé, ce qui permet d'obtenir des enthalpies de réaction similaires pour chaque échantillon. L'écart-type dans les différentes zones et entre les échantillons est donc diminué. Cette étude a permis d'identifier un souci potentiel en usine à cause d'une utilisation erronée du mélangeur pneumatique. En effet, des temps de mélange de 1 minute sont fréquemment utilisés en production. Cette analyse a permis de quantifier la faible qualité de l'adhésif après ce court temps de mélange. De plus, cette étude par calorimétrie a permis d'identifier un temps de mélange plus adéquat de 5 minutes. Toutefois, ce temps de mélange aura une conséquence au niveau de la productivité, car la résine gélifiera plus rapidement donnant ainsi moins de temps pour l'application de l'adhésif.

Tableau 3-8: Enthalpies de réaction pour un temps de **mélange de 0,5 min** dans une cartouche de 2,5 oz.

Zone	Enthalpie de réaction par échantillon (J/g)			Moyenne par zone (J/g)	Écart-type (J/g)
	E1	E2	E3		
<b>1</b>	227,3	212,8	127,9	<b>189,3</b>	<b>53,7</b>
<b>2</b>	297,1	259,0	277,9	<b>278,0</b>	<b>19,1</b>
<b>3</b>	202,9	272,2	267,0	<b>247,4</b>	<b>38,6</b>
<b>4</b>	264,7	258,2	246,6	<b>256,5</b>	<b>9,2</b>
<b>5</b>	221,2	264,4	251,0	<b>245,5</b>	<b>22,1</b>
<b>Moyenne par échantillon</b>	<b>242,6</b>	<b>253,3</b>	<b>234,1</b>	<b>245,5</b>	<b>22,1</b>
<b>Écart-type</b>	<b>37,8</b>	<b>23,3</b>	<b>60,7</b>		

Tableau 3-9 : Enthalpies de réaction pour un temps de **mélange de 1 min** dans une cartouche de 2,5 oz.

Zone	Enthalpie de réaction par échantillon (J/g)			Moyenne par zone (J/g)	Écart-type (J/g)
	E1	E2	E3		
<b>1</b>	239,8	276,6	259,9	<b>258,8</b>	<b>18,4</b>
<b>2</b>	291,2	n/a	272,0	<b>281,6</b>	<b>13,6</b>
<b>3</b>	240,2	18,8	n/a	<b>129,5</b>	<b>156,5</b>
<b>4</b>	221,9	219,2	243,3	<b>228,1</b>	<b>13,2</b>
<b>5</b>	226,1	233,5	217,0	<b>225,5</b>	<b>8,3</b>
<b>Moyenne par échantillon</b>	<b>243,8</b>	<b>187,0</b>	<b>248,1</b>		
<b>Écart-type</b>	<b>27,7</b>	<b>114,8</b>	<b>23,8</b>		



Tableau 3-10: Enthalpies de réaction pour un **mélange de 2 min** dans une cartouche de 2,5 oz.

Zone	Enthalpie de réaction par échantillon (J/g)			Moyenne par zone (J/g)	Écart- type (J/g)
	E1	E2	E3		
<b>1</b>	280,4	297,4	277,8	<b>285,2</b>	<b>10,7</b>
<b>2</b>	290,3	272,4	288,4	<b>283,7</b>	<b>9,8</b>
<b>3</b>	286,5	286,4	270,9	<b>281,3</b>	<b>9,0</b>
<b>4</b>	283,2	260,2	271,1	<b>271,5</b>	<b>11,5</b>
<b>5</b>	252,9	251,9	236,5	<b>247,1</b>	<b>9,2</b>
<b>Moyenne par échantillon</b>	<b>278,7</b>	<b>273,7</b>	<b>268,9</b>		
<b>Écart-type</b>	<b>14,9</b>	<b>18,6</b>	<b>19,5</b>		

Tableau 3-11: Enthalpies de réaction pour un **mélange de 5 min** dans une cartouche de 2,5 oz.

Zone	Enthalpie de réaction par échantillon (J/g)			Moyenne par zone (J/g)	Écart- type (J/g)
	E1	E2	E3		
<b>1</b>	294,7	301,4	295,7	<b>297,3</b>	<b>3,6</b>
<b>2</b>	292,2	291,3	282,6	<b>288,7</b>	<b>5,3</b>
<b>3</b>	299,5	284,4	302,0	<b>295,3</b>	<b>9,5</b>
<b>4</b>	303,7	303,0	307,1	<b>304,6</b>	<b>2,2</b>
<b>5</b>	303,7	291,3	286,5	<b>293,8</b>	<b>8,9</b>
<b>Moyenne par échantillon</b>	<b>298,8</b>	<b>294,3</b>	<b>294,8</b>		
<b>Écart-type</b>	<b>5,2</b>	<b>7,8</b>	<b>10,3</b>		

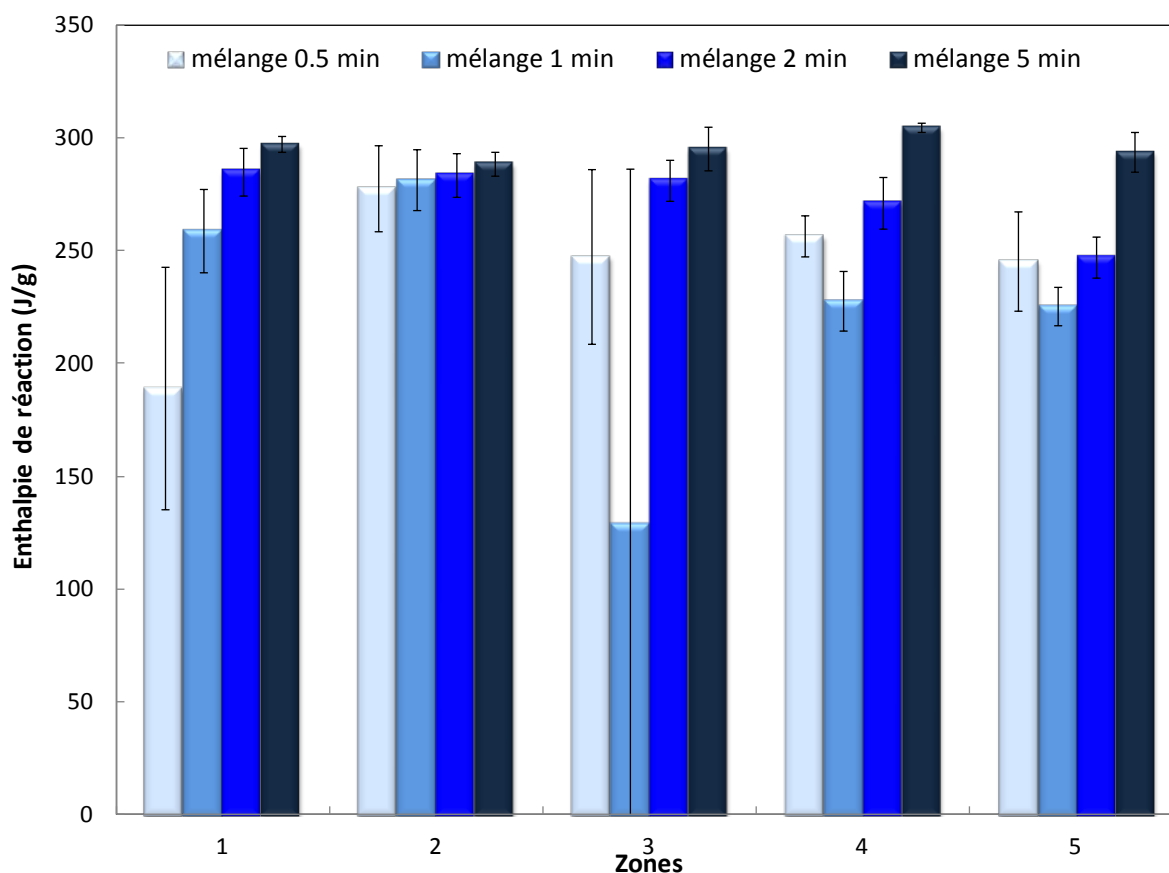


Figure 3-13: Comparaison des différentes zones et temps de mélange pour une cartouche de 2,5 oz.

### 3.2.1.2.3 Résultats et analyses des enthalpies de polymérisation pour les cartouches de 8 oz

Les cartouches de taille 8 oz sont aussi fréquemment utilisées en usine puisqu'elles permettent de fixer un plus grand nombre d'inserts sur les panneaux avec un seul mélange. Étant donné qu'une première optimisation avait été réalisée pour les cartouches de 2,5 oz, les temps de mélange pour les cartouches de 8 oz ont été définis en se basant sur cette estimation.

Les **Tableaux 3-12 et 3-13** présentent les résultats de l'enthalpie de réaction mesurée pour chacun des temps de mélange pour les cartouches de 8 oz. Dans chacun de ces tableaux présentés, l'analyse a été réalisée par zone et pour un minimum de trois cartouches (échantillon).

### Analyse du mélange de 5 minutes

Une disparité des résultats entre les différents échantillons et les zones est observée. Les différences entre les échantillons, et ce pour une même zone, se sont avérées importantes. Le contenu du tube n'est donc pas mélangé de manière homogène. Certains échantillons possèdent également une enthalpie de réaction plus élevée que l'enthalpie du mélange manuel de 343 J/g. Ceci pourrait être attribué à des zones plus riches en durcisseur. Le temps de mélange de 5 minutes n'est pas adéquat pour l'obtention d'un mélange homogène.

### Analyse du mélange de 7 minutes

Les écarts-types sont beaucoup moins importants dans chaque zone. De plus, les valeurs d'enthalpie sont voisines de 343 J/g, soit autour de 320 J/g. Il y a également peu de valeurs qui dépassent celle du mélange manuel (343 J/g), ce qui est une indication qu'il y a moins de zones trop riches en durcisseur. Le mélange dans ce tube de 8 oz est nettement meilleur pour un temps de 7 minutes.

La **Figure 3-14** regroupe les résultats moyens par zone et par temps de mélange. En observant l'écart-type de chaque enthalpie, une meilleure constance est notée pour un temps de mélange de 7 minutes. Le temps de mélange utilisé en usine actuellement est deux fois inférieur à cette valeur ce qui indique une utilisation erronée pour la cartouche 8 oz également.

#### 3.2.1.2.4 Conclusion

Les études de calorimétrie présentées dans cette section ont permis de comprendre que le mélangeur pneumatique ne permet pas d'avoir une enthalpie de réaction optimale. Ceci a été démontré pour les cartouches de 2,5 ou 8 oz.

Cette étude permet de conclure que le mélangeur utilisé ne semble pas idéal à cause du temps requis pour obtenir un mélange de qualité et à cause de la conséquente diminution de la productivité causée par une gélification prématurée. Il a été démontré qu'un temps de mélange de 5 à 7 minutes est nécessaire avec le mélangeur étudié afin d'obtenir un mélange homogène. Ceci

implique un démarrage de la polymérisation plus rapide et donc moins de temps pour placer les inserts dans les panneaux composites. Cette solution n'est donc pas envisageable en usine. Il est recommandé de poursuivre cette étude avec des mélangeurs plus adaptés aux besoins de l'industrie, soit d'obtenir un mélange de qualité après 1 minute au besoin.

Tableau 3-12: Enthalpies de réaction pour un **mélange de 5 min** dans une cartouche de 8 oz.

Zone	Enthalpie de réaction par échantillon (J/g)			Moyenne par zone (J/g)	Écart- type (J/g)
	E1	E2	E3		
<b>1</b>	337,2	327,6	308,8	<b>324,5</b>	<b>14,4</b>
<b>2</b>	345,3	319,1	320,1	<b>328,2</b>	<b>14,8</b>
<b>3</b>	326,6	372,3	330,8	<b>343,2</b>	<b>25,3</b>
<b>Moyenne par échantillon</b>	<b>336,4</b>	<b>339,7</b>	<b>319,9</b>		
<b>Écart-type</b>	<b>9,4</b>	<b>28,6</b>	<b>11,0</b>		

Tableau 3-13: Enthalpies de réaction pour un **mélange de 7 min** dans une cartouche de 8 oz.

Zone	Enthalpie de réaction par échantillon (J/g)			Moyenne par zone (J/g)	Écart-type (J/g)
	E1	E2	E3		
<b>1</b>	327,6	316,8	312,3	<b>318,9</b>	<b>7,9</b>
<b>2</b>	317,3	298,4	312,6	<b>309,4</b>	<b>9,8</b>
<b>3</b>	315,9	356,2	322,6	<b>331,6</b>	<b>21,6</b>
<b>Moyenne par échantillon</b>	<b>320,3</b>	<b>323,8</b>	<b>315,8</b>		
<b>Écart-type</b>	<b>6,4</b>	<b>29,5</b>	<b>5,9</b>		

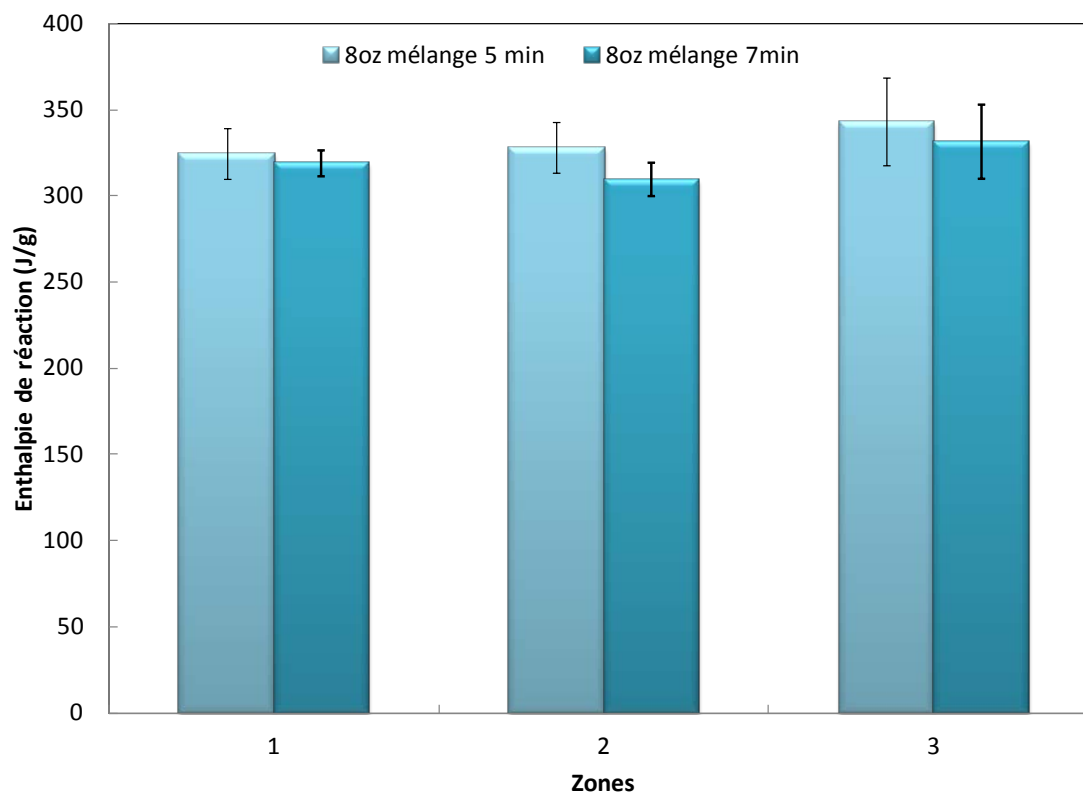


Figure 3-14: Comparaison des différentes zones et temps de mélange pour les cartouches de 8 oz.

### 3.2.1.3 Étude de la polymérisation à température ambiante

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'évolution de la polymérisation des deux adhésifs à température ambiante pendant plusieurs jours. Cette étude permettrait aussi de connaître l'état de la résine époxy lorsqu'elle se retrouve dans les panneaux composites sandwichs. Le temps choisi équivaut à la période de traitement des panneaux composites en usine.

#### 3.2.1.3.1 Méthodologie

Les expériences de polymérisation à température ambiante se sont déroulées sur une période de dix jours. Les adhésifs 1 et 2 ont été formulés, soit mélangés avec leur durcisseur respectif le premier jour. Les cupules DSC ont également été réalisées le premier jour et le tout a été entreposé à température ambiante contrôlée de 23 °C.

De manière plus détaillée :

- Dix échantillons de chacune des résines ont été préparés ;
- Les tests M-DSC ont été réalisés chaque jour sur chacune des résines de telle sorte qu'il soit possible de voir une évolution dans la polymérisation ;
- Le jour J0 était la référence, cet échantillon a été testé en M-DSC immédiatement après sa fabrication ;
- Les paramètres de l'essai en M-DSC étaient une rampe en chauffage de 3 °C/min avec une amplitude en oscillation de  $\pm 0,48$  °C et une période de 60 secondes pour des températures allant de 0 °C à 160 °C.

Le degré de polymérisation a été calculé d'après l'équation (15) et l'enthalpie de réaction totale considérée pour ce calcul était celle mesurée pour le jour 0, soit 243 J/g pour l'adhésif 1 et 417 J/g pour l'adhésif 2.

Lorsque les résines et les durcisseurs respectifs des deux adhésifs sont mélangés, la polymérisation à température ambiante est instantanée et une borne d'intégration à 25 °C n'est pas assez basse pour capter toute l'énergie libérée par les adhésifs. Donc cette enthalpie a été calculée à partir d'une borne d'intégration inférieure à 0 °C (au lieu de 25 °C). Ceci a eu pour conséquence l'augmentation du  $\Delta H_T$  de 19 J/g pour l'adhésif 1 et de 74 J/g pour l'adhésif 2. Les mêmes bornes ont été utilisées pour toutes les analyses suivantes.

### 3.2.1.3.2 Résultats

La **Figure 3-15** illustre l'évolution du degré de polymérisation de l'adhésif 1 en fonction du nombre de jours d'exposition à température ambiante. La **Figure 3-16** illustre le même type d'évolution, mais pour la température de transition vitreuse partielle pour l'adhésif 1.

Les résultats obtenus montrent que le degré de polymérisation maximal atteint à température ambiante est autour de 90 % pour l'adhésif 1. La température de transition vitreuse se situe autour de 45 °C et correspond au niveau de polymérisation maximal atteint. On remarque que la  $T_g$  obtenue est plus élevée que la  $T_{g \text{ ultime}}$  de 37 °C. Cette différence pourrait être causée par le cycle thermique imposé qui a une influence sur la morphologie de l'adhésif (voir section 3.2.1.1.2).



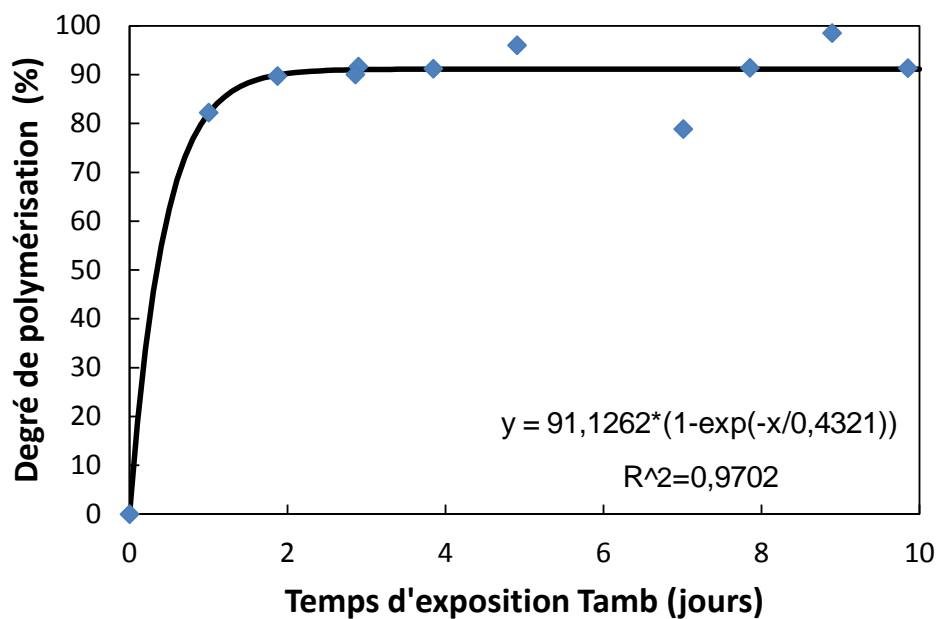


Figure 3-15: Évolution du degré de polymérisation de l'adhésif 1 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.

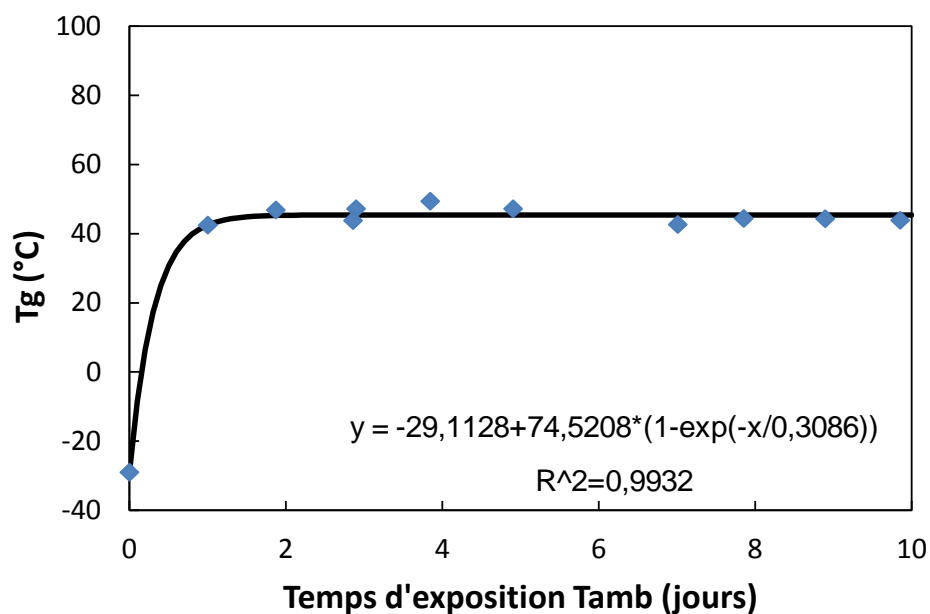


Figure 3-16: Évolution de la température de transition vitreuse de l'adhésif 1 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.

Les **Figures 3-17 et 3-18** illustrent respectivement l'évolution du degré de polymérisation et de la température de transition vitreuse de l'adhésif 2 en fonction du nombre de jours d'exposition à température ambiante.

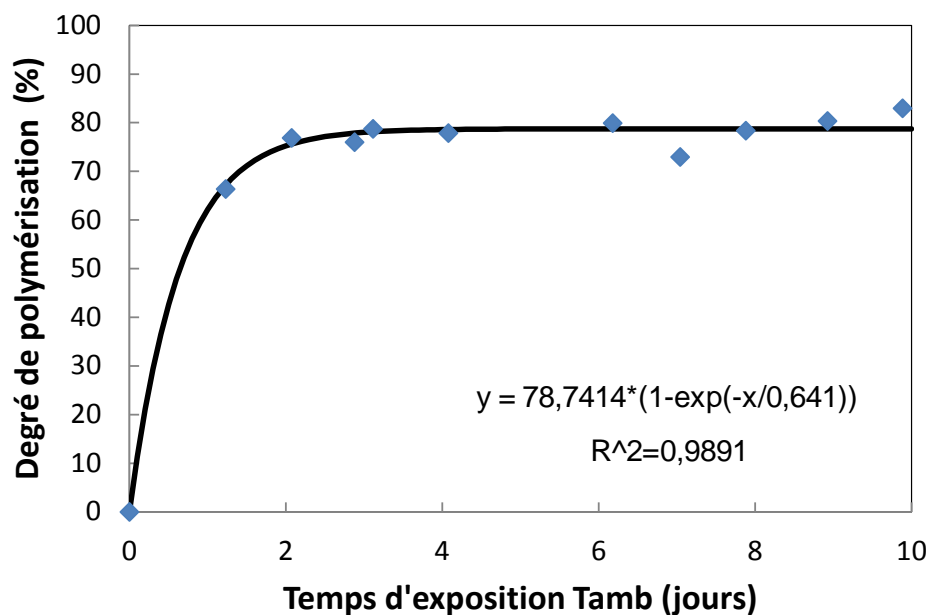


Figure 3-17: Évolution du degré de polymérisation de l'adhésif 2 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.

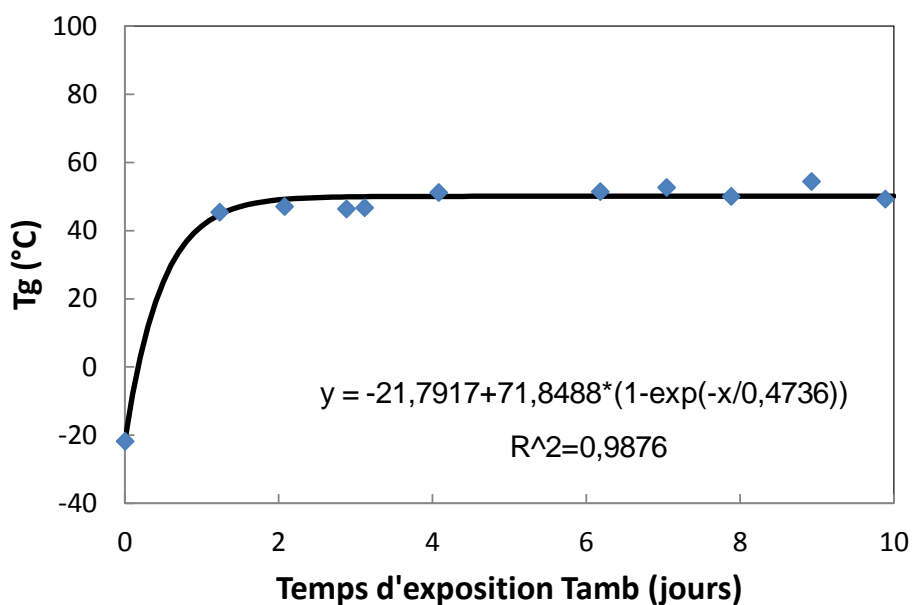


Figure 3-18: Évolution de la température de transition vitreuse de l'adhésif 2 en fonction du temps d'exposition à température ambiante.

Les résultats obtenus montrent que le degré de polymérisation maximal atteint à température ambiante est autour de 80 % pour l'adhésif 2. La température de transition vitreuse se situe autour de 50 °C et correspond au niveau de polymérisation maximal atteint à température ambiante.

### 3.2.1.3.3 Conclusion

Après avoir atteint un certain degré de polymérisation, la réaction de réticulation est contrôlée par le mécanisme de diffusion qui est beaucoup plus lent contrairement au début de la réaction qui est régi par la cinétique de réaction elle-même. En observant la tendance des courbes, on peut conclure que la réaction de polymérisation à température ambiante n'augmentera pas de manière significative après dix jours de polymérisation. Ce qui en fait un temps de référence pour la suite des expériences. Cependant, le degré de polymérisation est faible au début de la diffusion pour les deux adhésifs. La polymérisation à température ambiante ne permet pas d'obtenir un degré de polymérisation élevé ce qui cause un problème lorsque l'adhésif se retrouve dans le panneau. En effet, lorsque l'adhésif n'est pas complètement polymérisé, il est plus sujet à une modification de ses propriétés lorsqu'il subit un changement de température ou d'humidité.

### 3.2.1.4 Étude de post-cuisson des adhésifs

Suite à leur fabrication en usine, les panneaux composites sandwichs comportant des zones de fixation subissent un placage et un vernissage. Le vernis est par la suite séché pendant dix jours à 38 °C. L'adhésif subit donc une post-cuisson causée par le séchage du vernis, ce qui pourrait augmenter le degré de polymérisation de l'adhésif.

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'état de polymérisation des adhésifs suite à la polymérisation de la résine dans les panneaux à température ambiante en créant le cycle thermique de vernissage en usine. Il a aussi été question d'évaluer l'état réel de polymérisation de l'adhésif avant l'assemblage des panneaux.

#### 3.2.1.4.1 Méthodologie

La méthodologie différait des autres études puisque la polymérisation à température ambiante imposée était de deux jours. Ce temps choisi représentait la durée normale de polymérisation à température ambiante en usine nécessaire pour que l'adhésif soit prêt à l'emploi. Une post-

cuisson à 38 °C pendant dix jours a été imposée à différents échantillons pour ensuite les tester en M-DSC afin de déduire leur enthalpie de réaction résiduelle.

Les adhésifs ont été préparés dans des cupules pouvant être testées par DSC. Par la suite, elles ont été laissées à température ambiante pendant environ deux jours, un temps raisonnable pour obtenir un adhésif dur au toucher. Ensuite, les échantillons ont été déposés dans un four à 38 °C pour un total d'environ dix jours de séchage. La température et le temps de séchage désignés sont issus de données de production en usine. Les échantillons ont été testés en M-DSC et les paramètres de l'essai étaient une rampe en chauffage de 3 °C/min avec une amplitude en oscillation de  $\pm 0,48$  °C et une période de 60 secondes pour des températures allant de 0 à 160 °C.

#### 3.2.1.4.2 Résultats

Les **Tableaux 3-14 et 3-15** montrent les résultats d'enthalpie de réaction et de température de transition vitreuse respectivement des adhésifs 1 et 2 post-cuits. Tous les échantillons présentés ont subi une post-cuisson de dix jours à 38 °C. Le degré de polymérisation a également été calculé selon l'équation (15) et l'enthalpie de réaction totale  $\Delta H_T$  considérée dans le calcul est de 243 J/g pour l'adhésif 1 et 417 J/g pour l'adhésif 2 (voir explications dans la section 3.2.1.3.1).

Tableau 3-14: Résultats d'enthalpie de réaction et de température de transition vitreuse pour l'adhésif 1 post cuit.

Échantillons	Température de post cuisson (°C)	$\Delta H_{res}$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\alpha$ (%)
A1-E1	38	13,9	58,4	94,3
A1-E2	38	14,5	59,9	94,0
A1-E3	38	11,1	58,7	95,4
A1-E4	38	14,5	62,6	94,0
<b>moyenne</b>	-	<b>13,5</b>	<b>59,9</b>	<b>94,5</b>
<b>écart-type</b>	-	<b>1,6</b>	<b>1,9</b>	<b>0,7</b>

Tableau 3-15: Résultats d'enthalpie de réaction et de température de transition vitreuse pour l'adhésif 2 post cuit.

Échantillons	Température de post cuisson (°C)	$\Delta H_{res}$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\alpha$ (%)
A2-E1	38	34,7	71,9	91,7
A2-E2	38	39,4	67,5	90,6
A2-E3	38	37,7	67,5	91,0
A2-E4	38	25,0	67,3	94,0
<b>moyenne</b>	-	<b>34,2</b>	<b>68,5</b>	<b>91,8</b>
<b>écart-type</b>	-	<b>6,4</b>	<b>2,2</b>	<b>1,5</b>

Le **Tableau 3-16** illustre les résultats de polymérisation résiduelle obtenus en M-DSC suite à la post-cuisson à 38°C pendant dix jours comparativement à une polymérisation totale en M-DSC.

Tableau 3-16: Résultats d'enthalpie de réaction et de température de transition vitreuse des adhésifs 1 et 2 suite à une post cuisson et pour une polymérisation complète en DSC.

	$\Delta H_{res}$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\alpha$ (%)
<b>Adhésif 1</b>			
Post cuisson à 38°C pendant 10 jours	13,5	59,9	94,5
Polymérisation complète en DSC	0	36,7	100
<b>Adhésif 2</b>			
Post cuisson à 38°C pendant 10 jours	34,2	68,5	91,8
Polymérisation complète en DSC	0	87,8	100

### 3.2.1.4.3 Conclusion

Les résultats permettent de constater que la post-cuisson à cette température n'assure pas une polymérisation complète, que ce soit pour l'adhésif 1 ou l'adhésif 2 pour lesquels les degrés de polymérisation maximum atteints sont respectivement de 94,5 % et 91,8 %. Pour l'adhésif 2, le

résultat de température de transition vitreuse de l'échantillon post-cuit illustre également une polymérisation incomplète, car la  $T_g$  est inférieure de 20 °C par rapport à celle de l'échantillon totalement polymérisé. Par contre, ceci n'est pas le cas pour l'adhésif 1 où la température de transition vitreuse est nettement supérieure, soit 59,9°C par rapport à 36,7°C. Ce résultat ne reflète pas le degré de polymérisation de la résine, mais plutôt la différence de chimie liée à la température de polymérisation de la résine. Ce phénomène a été abordé à la section 3.2.1.1.2.

### 3.2.2 Analyses thermomécaniques

Le but de l'analyse DMA était de comprendre l'évolution des propriétés viscoélastiques des résines durant une sollicitation thermique. Ceci permet d'évaluer les propriétés mécaniques en température du matériau. Les sollicitations thermiques sont fréquentes dans un avion, car les changements de température sont courants selon les voyages effectués. Il est donc important de savoir les limites d'utilisation en température de l'adhésif afin d'éviter les déformations permanentes dues à un serrage ou à un impact lorsque l'adhésif se retrouve à la limite supérieure en température.

#### 3.2.2.1 Méthodologie

Les premiers essais ont été réalisés en flexion 3 points et les seconds en encastrement *dual cantilever*.

Les analyses en DMA (*Dynamical Mechanical Analyser*) ont été réalisées sur des échantillons de résines formulées et polymérisées dans des moules à température ambiante pendant dix jours. Les adhésifs 1 et 2 formulés ont été analysés en DMA afin de déterminer leurs  $T_{gDMA}$  et leur module d'Young respectif. Les analyses en DMA ont aussi permis d'évaluer si les propriétés mécaniques des adhésifs étaient optimales pour une température d'utilisation donnée.

Les mêmes séquences d'analyses ont été utilisées pour les essais DMA en flexion libre et en encastrement *dual cantilever*. Tout d'abord, un premier essai non destructif, décrit par la **Séquence 1**, a été réalisé en mode statique afin de déterminer une amplitude de déplacement dans la zone linéaire viscoélastique (*LVE*) de l'échantillon. Cette zone correspond à une proportionnalité entre la contrainte et la déformation laquelle est toujours élastique. L'échantillon

n'est donc pas déformé et revient à son état d'origine une fois la charge enlevée. La courbe présentant la contrainte en fonction de la déformation permet également de définir le module d'Young  $E$  qui correspond à la pente.

Le second essai était un test destructif en mode dynamique et est décrit à la **Séquence 2**. Cet essai consistait en une rampe en chauffage avec une sollicitation dynamique (fréquence, amplitude). Une fréquence, de même qu'une amplitude de déplacement devaient être définies en plus d'une rampe en chauffage. Cette amplitude devait être localisée dans le domaine de déformation viscoélastique linéaire de l'échantillon, d'où la nécessité de la réalisation du test en mode statique préalablement. De cette manière, les changements dynamiques des modules élastiques  $E'$  et visqueux  $E''$  ne dépendent pas du déplacement statique. Cependant, ils demeurent dépendants de la fréquence.

### **Séquence 1**

#### **Essais en mode statique pour la détermination de la zone linéaire contrainte-déformation**

- Rampe de 0,5 N/min à température ambiante, jusqu'au maximum de 18 N
- L'essai est arrêté lorsqu'une petite zone linéaire est définie.

### **Séquence 2**

#### **Essais en mode dynamique pour l'étude de l'évolution des modules élastiques et visqueux et la détermination de la température de transition vitreuse**

- Force statique initiale pour le contact de la partie mobile de la fixation sur l'échantillon (appui) de 0,01 N
- Rapport entre la force statique et dynamique définit entre 125 et 150 %. Ceci assure le contact de la partie mobile de la fixation lors du ramollissement de l'échantillon au passage de la température de transition vitreuse  $T_g$ .
- Amplitude de déplacement initiale fixée selon la zone linéaire contrainte-déformation de s essais en mode statique.
- Fréquence fixe de 1 Hz.
- Rampe en chauffage de 1°C/min de la température ambiante à 120-140 °C.

### 3.2.2.2 Résultats des essais réalisés en flexion libre

Les premiers essais ont été réalisés en flexion pure. Ce type de fixation est couramment utilisé dans les analyses des composites et présente l'avantage que les résultats ne soient pas influencés par l'encastrement.

#### 3.2.2.2.1 Détermination de la zone linéaire contrainte-déformation

La zone linéaire de variation de la contrainte (ou force) en fonction de la déformation (ou déplacement) a été déterminée par les essais en mode statique. Un point de coordonnées (force, déplacement) a été choisi pour chacune des résines et l'amplitude en déplacement correspondante a été utilisée pour tous les essais subséquents en mode dynamique. La **Figure 3-19** présente un exemple de courbe contrainte-déformation de l'adhésif 1 et les modules d'Young ont été déterminés par la valeur de la pente dans cette zone linéaire de déformation élastique réversible, suivant la loi de Hooke. Le **Tableau 3-17** présente les valeurs d'amplitude de déplacements choisies et les modules d'Young pour les adhésifs 1 et 2. L'adhésif 2 présente un module d'Young deux fois plus grand que celui de l'adhésif 1. Étant donné que les deux adhésifs sont utilisés pour la même tâche, il y aura une différence importante de rigidité de l'assemblage lors de l'adhésion de l'insert dans le panneau sandwich selon la résine utilisée.

Tableau 3-17: Résultats des analyses par DMA de la zone linéaire de contraintes/déformations.

Échantillon	Amplitude de déplacement ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (MPa)
Adhésif 1	160	1093
Adhésif 2	60	2542



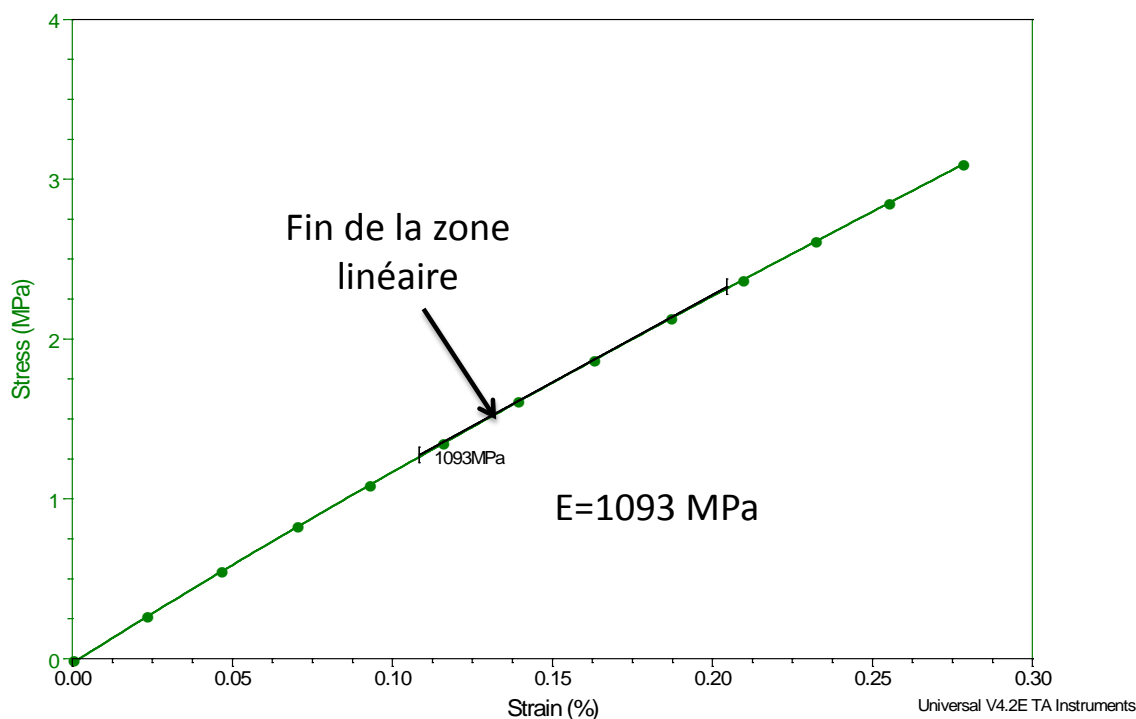


Figure 3-19: Détermination de la zone linéaire pour un test DMA en flexion 3 points pour l'adhésif 1.

#### 3.2.2.2.2 Résultats des essais en mode dynamique

La **Figure 3-20** illustre pour l'adhésif 1 l'évolution des modules de conservation  $E'$  et de perte  $E''$  ainsi que  $Tan\ delta$  en fonction de la température. Le module de conservation (ou module élastique)  $E'$  correspond à l'énergie emmagasinée dans le matériau. Le module de perte (ou module visqueux)  $E''$  correspond à l'énergie dissipée par le matériau et le facteur amortissant  $Tan\ delta = E''/E'$  est le rapport entre ces deux modules.

La première observation à basse température permet de constater l'absence de plateau élastique en deçà de 30 °C. Ceci indique que l'énergie dans le matériau commence à se dissiper à température ambiante et qu'il ne semble pas y avoir d'état solide dur pour l'adhésif 1. Donc la transition entre l'état dur et fragile à l'état mou et caoutchouteux est quasi immédiate pour cet adhésif. Durant cette expérience, lors du passage à l'état caoutchouteux, l'arbre mobile ne pouvait plus suivre l'essai, d'où la cessation de l'enregistrement des points vers 60 °C. L'échantillon était tellement mou qu'il y a eu une perte de contact, et ce même si le rapport entre

la force statique et dynamique était optimum. On peut voir sur la **Figure 3-20** que les résultats obtenus de  $E'$ ,  $E''$  et  $Tan\ delta$  pour une température plus grande que  $45\ ^\circ\text{C}$  ne sont pas représentatifs puisque l'échantillon devient très mou et semble avoir glissé sur les appuis.

Lors des essais dynamiques en flexion, la température de transition vitreuse  $T_g$  peut être déterminée de quatre façons différentes. Elle peut être déterminée par le début de la chute du module élastique  $E'$  (*onset*), par le point d'inflexion du module élastique  $E'$ , par le maximum du module visqueux  $E''$  ou encore par le maximum du  $Tan\ delta$ .

Dans le cas présent, étant donné les résultats erronés après une température de  $45\ ^\circ\text{C}$ , la  $T_{g\text{ DMA}}$  ne peut être déterminée que par le début de la chute de  $E'$  et se situe donc autour de  $38\ ^\circ\text{C}$ .

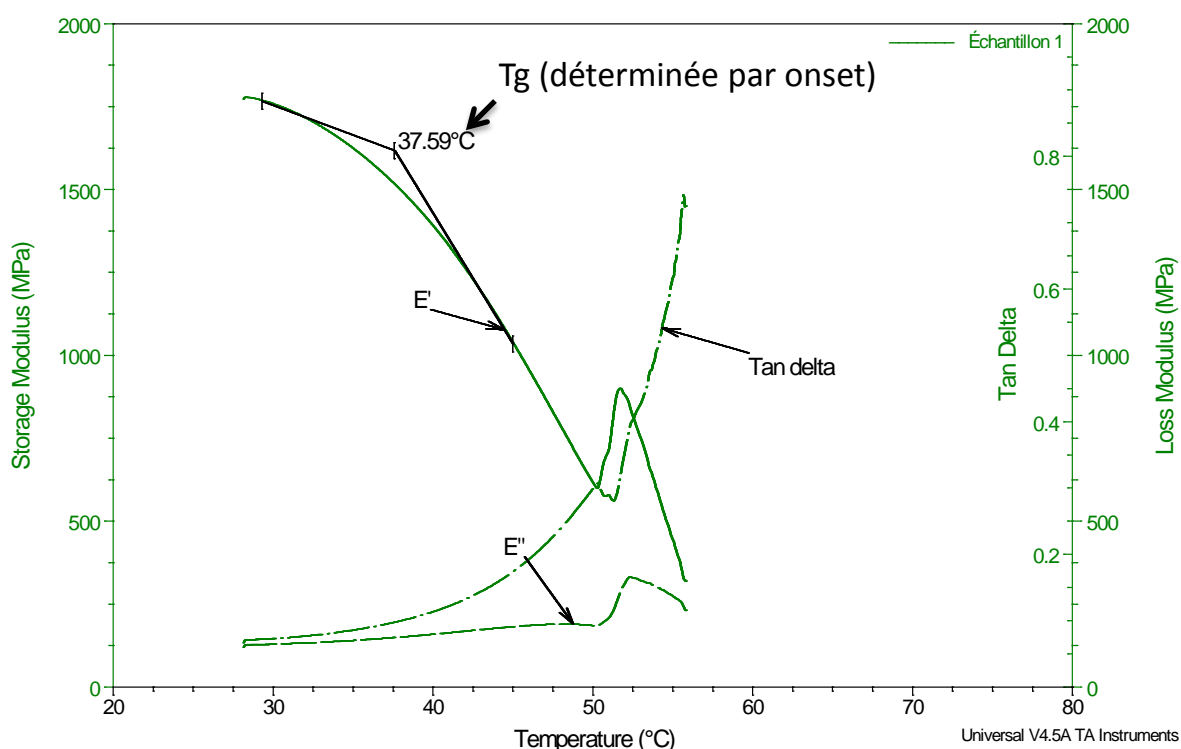


Figure 3-20: Évolution des modules élastiques et visqueux et de Tan delta en fonction de la température pour l'adhésif 1. Essais en flexion 3 points.

La **Figure 3-21** illustre le même type d'essai, mais cette fois-ci pour l'adhésif 2. Le plateau élastique à basse température est un peu plus présent que dans le cas de l'adhésif 1. Tout comme la résine précédente, la chute du module a pu être suivie jusqu'à une valeur maximale de 60 °C, car au-delà l'échantillon était trop mou. La température de transition vitreuse  $T_{g_{DMA}}$  déterminée par le début de la chute du module élastique  $E'$  est de 49 °C, limitant ainsi l'utilisation en température de l'adhésif 2.

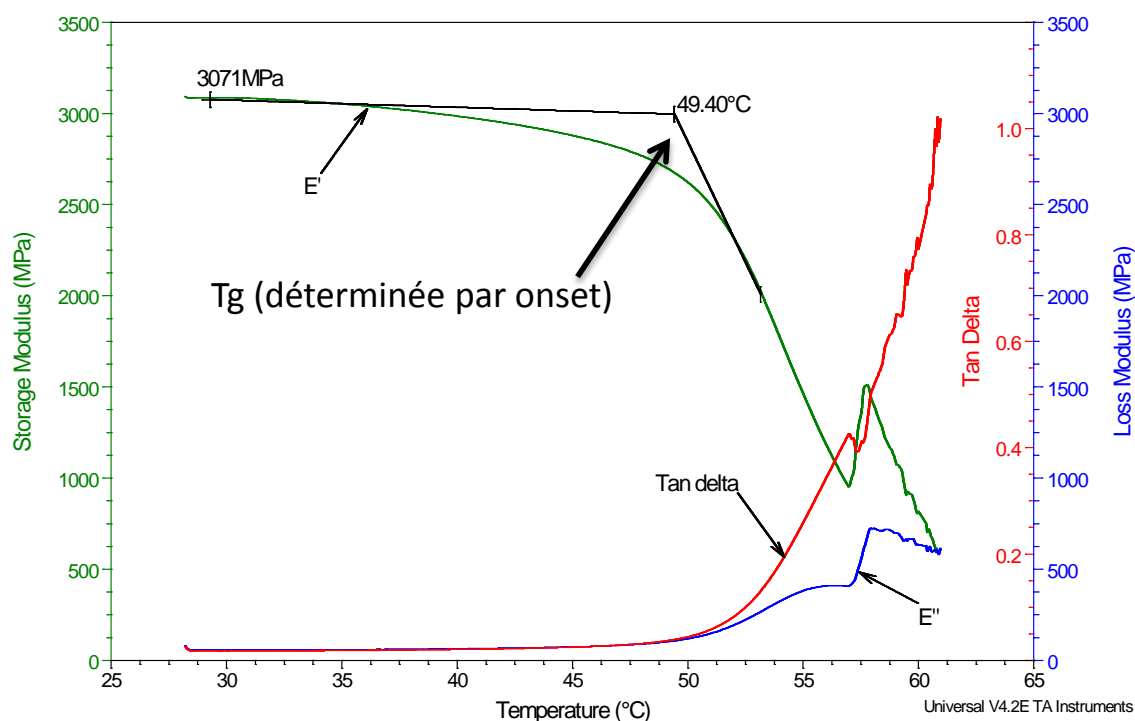


Figure 3-21: Évolution des modules élastique et visqueux et de Tan delta en fonction de la température pour l'adhésif 2. Essai en flexion 3 points.

Les modules de conservation à température ambiante marquant le début des essais dynamiques sont présentés au **Tableau 3-18**. La **Figure 3-22** illustre les échantillons de résine une fois le passage de  $T_g$  réalisé. Une déformation permanente est visible et ces photos démontrent bien l'étendue de cette déformation et confirment la difficulté de poursuivre l'essai dynamique pour des températures supérieures à environ 60 °C.

Tableau 3-18: Modules de conservation  $E'$  et  $Tg_{DMA}$  (déterminée par *onset*) pour les adhésifs 1 et 2.

Échantillons	Modules de conservation $E'$ (MPa)	$Tg_{DMA}$ (°C)
Adhésif 1	1769	37,6
Adhésif 2	3071	49,4



Figure 3-22 : Photos des échantillons de l'adhésif 1 (jaune) et l'adhésif 2 (noire) après un essai dynamique en température en DMA.

### 3.2.2.3 Résultats pour des essais avec échantillon encastré

Suite aux problèmes rencontrés dans l'évolution des propriétés dynamiques avec la température en flexion libre pour les échantillons des adhésifs 1 et 2, des essais ont donc été réalisés avec encastrement. Le désavantage de l'encastrement par rapport à la flexion libre est que ce dernier peut avoir une influence sur les résultats dynamiques. Ces résultats peuvent donc être différents des résultats en flexion 3 points. La fixation *Dual Cantilever*, illustrée à la **Figure 2-6b** a été utilisée pour ces essais.

#### 3.2.2.3.1 Détermination de la zone linéaire contrainte-déformation

La zone linéaire a été déterminée de la même manière que pour les essais précédents en flexion 3 points et des amplitudes de déplacement de 10 microns et 5 microns ont été définies

respectivement pour les adhésifs 1 et 2. Ces valeurs sont reportées dans le **Tableau 3-19** et ont été utilisées dans les essais en mode dynamique.

Les modules d'Young ont été déterminés par les pentes des courbes contrainte-déformation des adhésifs 1 et 2. Les valeurs de modules d'Young sont reportées dans le **Tableau 3-19**. Ces valeurs sont sensiblement différentes des valeurs déterminées lors des essais en flexion 3 points et dénotent l'influence probable de l'encastrement.

Tableau 3-19: Amplitudes de déplacement et modules d'Young pour les adhésifs 1 et 2 encastres.

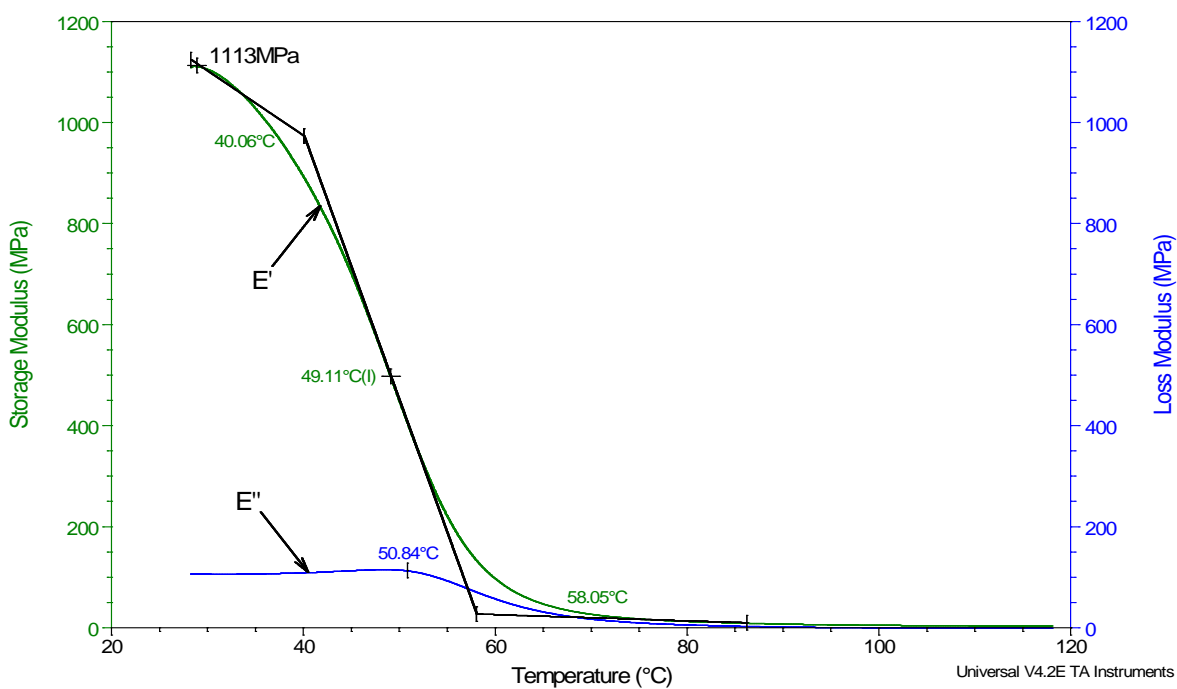
Échantillons	Amplitude de déplacement ( $\mu\text{m}$ )	Module d'Young (MPa)
Adhésif 1	10	668
Adhésif 2	5	2137

### 3.2.2.3.2 Résultats des essais en mode dynamique

Les essais en mode dynamique avec la fixation *Dual Cantilever* ont été réalisés de manière similaire à ceux avec la fixation flexion 3 points. Les **Figures 3-23 et 3-24** illustrent l'évolution des modules élastique et visqueux. Étant donné l'encastrement de la partie mobile centrale, les essais ont pu être complétés. Différents éléments ressortent des **Figures 3-23 et 3-24** et sont regroupés dans le **Tableau 3-20**. Un comparatif est également fait par rapport aux essais réalisés précédemment en flexion 3 points. Lors des essais en flexion 3 points il a été impossible pour l'arbre mobile de suivre la déformation de l'échantillon. La détermination de  $T_g$  par inflexion de  $E'$  et par le maximum de  $E''$  n'a donc pas été possible et ne figurent pas dans le **Tableau 3-20**. Dans ce cas, la détermination de  $T_g$  a été possible seulement par la chute du module élastique. Cette technique est tout aussi valable, mais ne figure pas dans le **Tableau 3-20**.

Tableau 3-20: Résultats des calculs de  $T_g$  et des modules élastiques.

Résine	Détermination de $T_g$ DMA (°C)		Dynamique	Statique
	Inflexion $E'$	Max $E''$	$E'$ (MPa)	$E$ (MPa)
<b>Fixation Dual Cantilever</b>				
<b>Adhésif 1</b>	49,1	50,8	1113	668
<b>Adhésif 2</b>	54,0	55,0	2022	2137
<b>Fixation Flexion 3 points</b>				
<b>Adhésif 1</b>	n/a	n/a	1769	1093
<b>Adhésif 2</b>	n/a	n/a	3071	2542

Figure 3-23: Évolution des modules élastique et visqueux et de Tan delta en fonction de la température pour l'adhésif 1. Essais en *Dual Cantilever*.

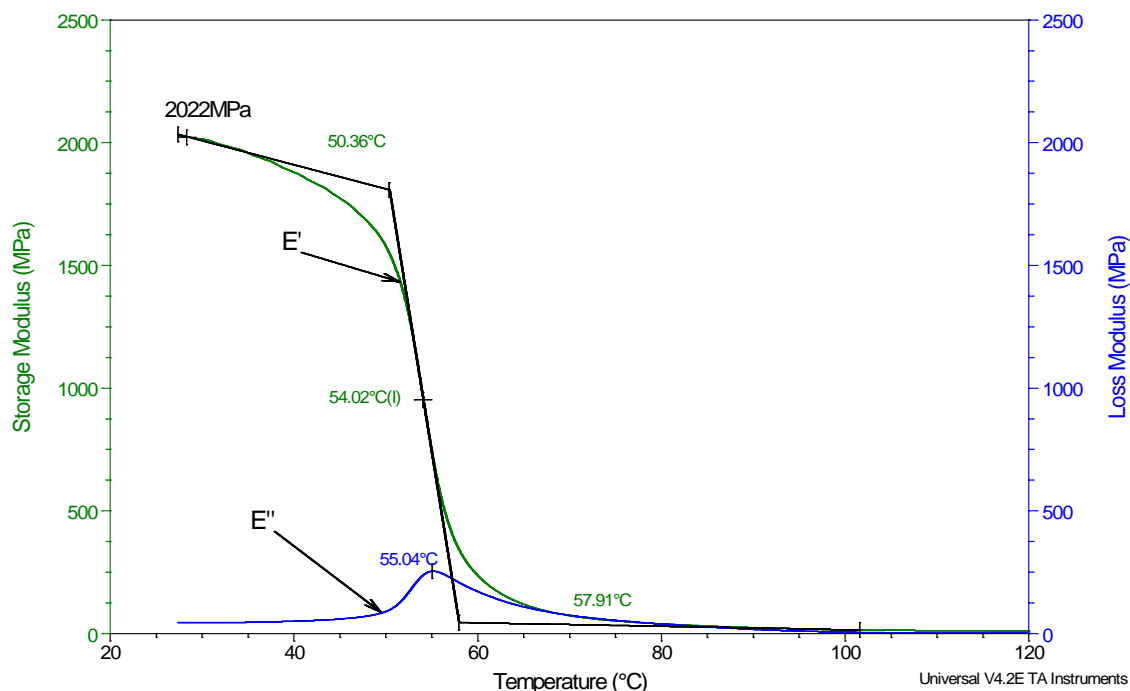


Figure 3-24: Évolution des modules élastique et visqueux et de Tan delta en fonction de la température pour l'adhésif 2. Essais en *Dual Cantilever*.

### 3.2.2.4 Conclusion

Étant donné que la  $T_g$  n'a pas été déterminée de la même façon pour les deux études de flexion 3 points et *Dual cantilever* (détermination par la chute de  $E'$  et par le point d'inflexion de  $E''$  respectivement) les résultats peuvent différer, mais ils demeurent comparables. Ces résines ne sont pas recommandées pour une application à température élevée au-delà de 49 °C pour l'adhésif 1 et de 54 °C pour l'adhésif 2 si l'on regarde les résultats en *dual cantilever*. Ces résultats correspondent aux résultats de  $T_g$  obtenus par les essais en M-DSC effectués sur des échantillons polymérisés pendant dix jours (présentés à la section 3.2.1.3).

Les modules élastiques sont plus faibles lors des essais en *Dual Cantilever*, ce qui démontre une influence de l'encastrement. On observe que l'adhésif 1 possède un module d'Young et de conservation beaucoup plus faible que l'adhésif 2. Étant donné que ces résines sont destinées à la même tâche, il y aura certainement des disparités au niveau de la rigidité des fixations selon l'adhésif utilisé.

### 3.2.3 Analyses rhéologiques

Le but de ces analyses était de vérifier la nature de l'écoulement des adhésifs 1 et 2 à température ambiante.

#### 3.2.3.1 Méthodologie

Les analyses en rhéologie ont été réalisées sur les adhésifs 1 et 2 à l'état liquide. Les analyses ont été réalisées avec une géométrie plaques parallèles puisque les adhésifs sont très pâteux. Certaines précautions se sont avérées nécessaires lors de la manipulation de telles résines, car elles polymérisent rapidement à température ambiante. Tout d'abord, il a fallu utiliser un chronomètre lors du mélange résine-durcisseur. Ce chronomètre a été déclenché dès la première goutte de durcisseur dans la résine. De plus, les essais n'ont pas été réalisés de manière conventionnelle, c'est-à-dire un test avec une rampe en cisaillement simple permettant d'obtenir l'évolution de la viscosité avec le taux de cisaillement. La raison était la présence d'un effet combiné de la température et du cisaillement qu'il était nécessaire de dissocier. Les essais ont été faits avec différents taux de cisaillement fixés à 0,1, 0,2, 0,5, 1 et 10 s<sup>-1</sup>. L'objectif étant de savoir si la viscosité de la résine change ou non avec le taux de cisaillement, plusieurs essais ont donc été nécessaires à différents taux de cisaillement et chaque fois pour un échantillon différent. Les mesures de la viscosité ont été prises à des temps précis chronométrés pour un cisaillement donné et, par la suite, compilées et reportées graphiquement tel qu'illustré à la **Figure 3-25**.



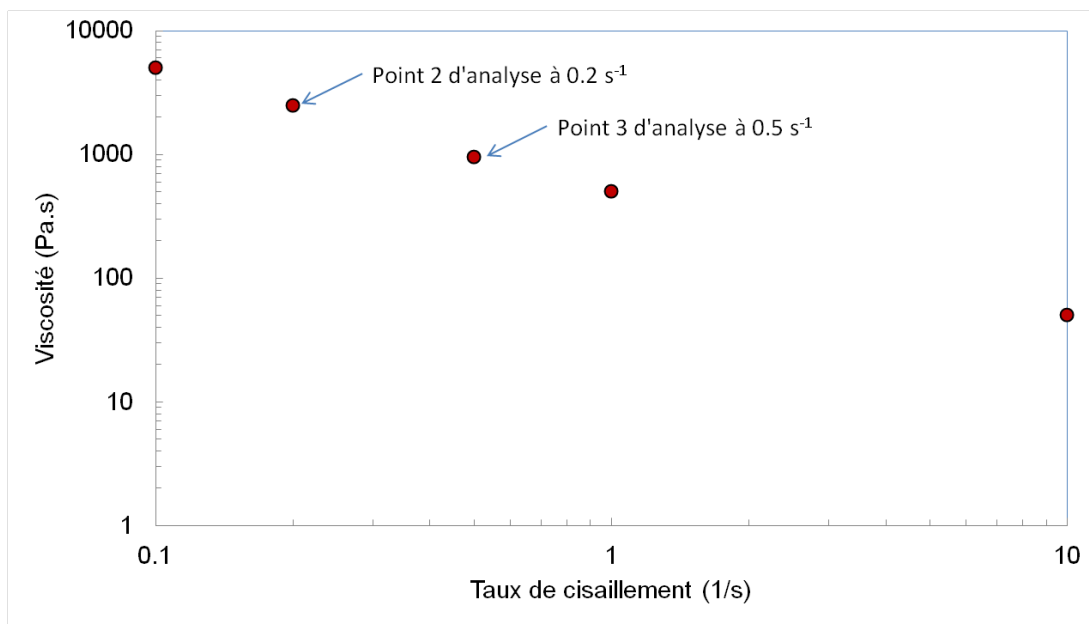


Figure 3-25: Illustration de la compilation des mesures en rhéologie pour un temps  $t_{\text{chrono}}$  identique.

La méthodologie expérimentale était la suivante :

1. Faire tous les ajustements au niveau du rhéomètre de manière à ce que l'expérience soit prête à débiter;
2. Peser la résine puis ajouter l'équivalence en masse du durcisseur en partant le chronomètre dès que la première goutte de durcisseur était déposée dans la résine puis mélanger manuellement;
3. Mettre l'échantillon sur le plateau inférieur du rhéomètre et abaisser la tête de l'appareil à la position du test;
4. Partir l'expérience et arrêter le chronomètre dès que le premier point de mesure était enregistré. Le temps enregistré au chronomètre était ajouté au point de mesure.

Au niveau de la compilation des résultats, un temps a été choisi autour de cinq minutes. Ce temps choisi permettait d'avoir un point de mesure de la viscosité sur une même base, toutes expériences confondues. Par la suite, tel que montré à la **Figure 3-25**, ces valeurs ont été illustrées graphiquement. Si la viscosité ne changeait pas par rapport au cisaillement appliqué, alors le comportement de la résine était considéré newtonien dans la plage de mesure choisie, sinon il était considéré non-newtonien.

### 3.2.3.2 Résultats

Le **Tableau 3-21** regroupe les résultats de mesure de la viscosité pour un temps réel de cinq minutes à partir du moment de l'ajout de durcisseur dans la résine pour l'adhésif 1. Ces résultats sont également illustrés à la **Figure 3-26** avec une échelle log.

L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement montre que l'adhésif 1 peut être considéré comme newtonienne dans la plage de taux de cisaillement étudiée. Cette viscosité se situe autour de 90 Pa.s.

Tableau 3-21: Résultats de mesure de la viscosité en cisaillement pour l'adhésif 1.

<b>Temps écoulé depuis l'ajout du durcisseur = 5 min</b>	
<b>Taux de cisaillement (1/s)</b>	<b>Viscosité (Pa.s)</b>
0,1	96,5
0,2	92,8
0,5	93,6
1	87,8
10	87,9

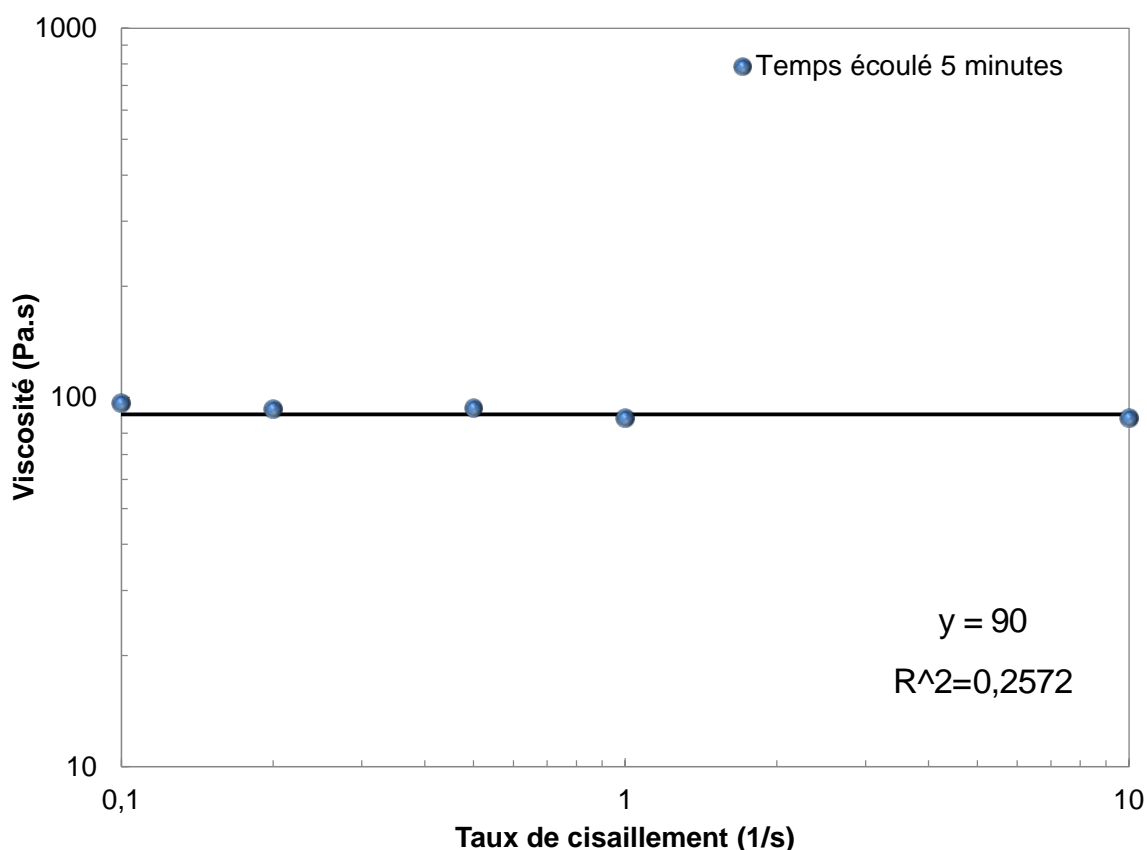


Figure 3-26: Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour l'adhésif 1.

Le **Tableau 3-22** regroupe les résultats de mesure de la viscosité pour un temps réel de 4 et de 5 minutes à partir du moment de l'ajout de durcisseur dans la résine pour l'adhésif 2. Ces résultats sont également illustrés à la **Figure 3-27**.

L'adhésif 2 est de couleur noire due à la présence de particules de noir de carbone dans sa formulation. Leurs présences apportent une diminution de la viscosité au fur et à mesure que le taux de cisaillement augmente. Cette résine possède donc un comportement non-newtonien rhéofluidifiant. Cette évolution a pu être modélisée par une loi de puissance selon l'équation suivante présentée précédemment dans le **Tableau 1-3** :

$$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (33)$$

Les paramètres  $m$  et  $n$  sont respectivement  $819,45 \text{ Pa.s}^2$  et  $0,22$ .

Tableau 3-22: Résultats de mesure de la viscosité pour un taux de cisaillement fixé pour l'adhésif

2.

Temps écoulé depuis l'ajout du durcisseur = 4 min		Temps écoulé depuis l'ajout du durcisseur = 5 min	
Taux de cisaillement (1/s)	Viscosité (Pa.s)	Taux de cisaillement (1/s)	Viscosité (Pa.s)
0,1	4970	0,1	5600
0,2	2830	0,2	3000
0,5	1170	0,5	1220
1	702	1	715
10	149	10	152

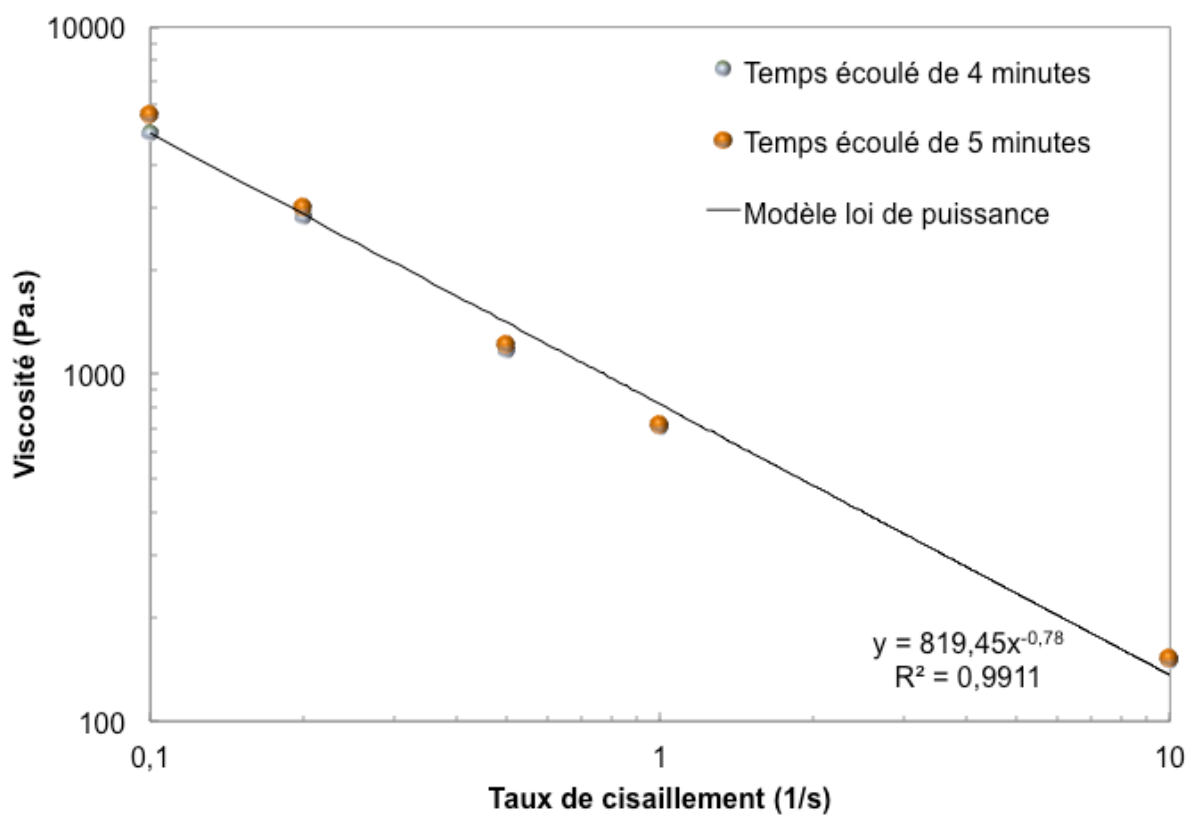


Figure 3-27: Évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour l'adhésif 2.

### 3.2.3.3 Conclusion

Cette étude montre que le comportement rhéologique des deux adhésifs est complètement différent. L'adhésif 1 possède un comportement newtonien avec une viscosité de 90 Pa.s. L'adhésif 2 se comporte de manière non-newtonienne, sa viscosité est extrêmement élevée lorsqu'aucun cisaillement n'est appliqué. Cependant, la viscosité diminue plus l'effet aux de cisaillement augmente.

L'injection des deux résines doit donc se faire différemment étant donné le comportement de leurs écoulements. L'adhésif 2 doit absolument subir un cisaillement afin que sa viscosité diminue et que l'injection soit possible, tandis que l'adhésif 1 posera toujours la même viscosité adéquate pour l'injection.

## 3.3 Essais de flexion 3 points des panneaux sandwich

Les panneaux composites sandwichs sont reconnus pour absorber l'humidité, il était donc important de vérifier, dans ce projet, l'importance de la quantité d'eau absorbée et l'influence sur les propriétés mécaniques du panneau sandwich. Des essais en flexion 3 points ont permis d'obtenir la résistance ultime en cisaillement de l'âme par l'intermédiaire de la norme ASTM C393. Cette donnée a été fournie par l'industrie pour une température ambiante et les essais réalisés dans cette section avaient pour but de confirmer ou infirmer la méthode de test.

Les panneaux sandwichs ont été coupés (200mmx75mm) à la scie à diamant selon la norme ASTM C393. Par la suite, ils ont été séchés 24 heures à 37 °C et 72 heures à température ambiante.

Les poutres ont été testées en flexion 3 points. Le sens de coupe des panneaux est montré à la **Figure 3-28b**. La direction  $W$  est parallèle à l'axe neutre et la longueur  $W$  est très grande par rapport à la largeur. Cela permet donc une déformation importante selon la direction  $W$ . La direction testée est donc  $W$ . On suppose aussi le cisaillement plus important dans le sens de la longueur.

Les panneaux testés dans cette section ont servi de références et n'ont subi aucun vieillissement. Les conditions sont présentées au **Tableau 3-23**. La norme ASTM C393 a été utilisée pour



Tableau 3-24: Résultats des essais en flexion 3 points.

Numéro des panneaux	Conditions de stabilisation		Résistance ultime en cisaillement de l'âme direction W  (Norme ASTM C393)		Moyenne des résistances ultimes en cisaillement de l'âme direction W  (MPa)	Incertitude sur la mesure (%)
	Température (°C)	Humidité relative (%)	MPa	PSI		
R-13	25	50	0,66	95,72	0,67	0,27
R-14			0,66	95,18		
R-15			0,69	100,1 2		
R-16	60	50	0,61	88,79	0,61	
R-17			0,60	87,22		
R-18			0,62	90,54		

### 3.4 Essais de traction des peaux

Les panneaux composites sandwichs sont constitués de peaux composites en fibre de verre et époxy. Les essais de traction sur les peaux composites à température et humidité ambiante ont permis de pouvoir comparer les possibles changements de propriétés mécaniques causés par

l'absorption d'humidité. De plus, une comparaison avec les données fournies par l'industrie a pu être effectuée.

Les peaux ont été coupées (250 mm x 20 mm) avec une presse coupante. Des essais préliminaires sur des peaux avec talons et sans talons ont été effectués au département de mécanique appliquée de la Polytechnique. Les résultats obtenus ont montré que des talons étaient nécessaires puisque les échantillons brisaient dans les mords lorsqu'il n'y avait pas de talons. Étant donné le manque de temps et les délais de livraison pour obtenir des talons biseautés, des talons ont été coupés (20 mm x 40 mm) avec la presse coupante dans le même matériel que les peaux. Ils ont, par la suite, été collés avec de la colle cyanoacrylate. Cependant, il a été impossible de savoir la séquence d'empilement des plis dans le laminé fibre de verre/époxy. Par contre, tous les échantillons ont été coupés selon le même sens.

Les peaux testées dans cette section ont servi de références et n'ont subi aucun vieillissement. Les conditions imposées étaient identiques à celles imposées pour les panneaux composites au **Tableau 3-23**. La condition 60 °C/50 %HR a été reproduite avec une chambre thermique annexée à la machine *instron* du *CRIQ* tandis que la condition 25 °C/50 %HR a été contrôlée dans le laboratoire du *CRIQ*.

La norme ASTM D3039 avec une distance entre les mâchoires de 170 mm et une vitesse de 2 mm/min a été utilisée pour calculer les modules en traction. Le déplacement ( $\Delta l$ ) a été calculé par la différence entre la position de la mâchoire supérieure ( $l$ ) et l'espacement initial entre les mâchoires ( $l_0$ ). Le module en traction a été calculé à partir de la pente du début de la courbe de contrainte en fonction de la déformation.

Les résultats des essais de tractions sont présentés au **Tableau 3-25**.

La valeur fournie par le fournisseur pour les modules en traction des peaux fibre de verre/époxy est de 20 000 Mpa. Étant donné le manque d'information sur l'orientation des plis dans le laminé, il est possible que les valeurs obtenues par les tests présentés ici soient le résultat d'un angle de traction différent par rapport à l'angle des plis dans le laminé. Ce qui expliquerait les valeurs plus faibles obtenues.



Tableau 3-25: Résultats des essais de traction.

Numéro des peaux	Conditions de stabilisation		Module en traction (MPa)	Moyenne des modules en traction (MPa)	Incertitude sur la mesure (%)
	Température (°C)	Humidité relative (%)			
R-13	25	50	N/A	16039,01	0,41
R-14			16111,38		
R-15			15966,65		
R-16	60	50	15287,92	15520,99	
R-17			15307,39		
R-18			15967,66		

### 3.5 Conclusion du chapitre

Les deux adhésifs utilisés pour la même tâche possèdent des comportements distincts au niveau thermique, mécanique et rhéologique. Leurs utilisations pourraient donc engendrer des différences au niveau de la qualité de l'assemblage. De plus, le système de mélange utilisé pour l'adhésif 2 ne semble pas adéquat puisqu'il faut imposer un temps de mélange élevé pour obtenir une homogénéité dans la résine époxy. Une augmentation du temps de mélange diminue la productivité en causant une gélification prématurée de l'adhésif. Finalement les résultats de résistance ultime en cisaillement trouvés pour les panneaux composites sandwichs concordent avec les données de l'industrie.

## CHAPITRE 4    EFFET DE L'HUMIDITÉ ET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX CONSTITUANT LES ZONES DE FIXATION

Ce chapitre présente l'étude de l'influence des conditions hygrothermiques sur chacun des composants constituant les zones de fixation. Deux expériences différentes ont été effectuées afin de bien cerner l'influence des conditions hygrothermiques sur la résine. Seul l'adhésif 2 a été testé puisqu'il est utilisé plus fréquemment en usine. Premièrement, l'effet de l'humidité sur la polymérisation de la résine époxy est exposé. Deuxièmement, l'effet d'un vieillissement hygrothermique sur la résine époxy est présenté. L'effet des conditions hygrothermiques sur les panneaux composites sandwichs ainsi que sur les peaux sandwichs est présenté par la suite.

### 4.1 Plan d'expériences

Le deuxième plan d'expérience (voir **Figure 4-1**) était destiné à la mesure de l'impact de l'humidité et de la température sur les mêmes composants nommés précédemment. Les panneaux sandwichs et les peaux ont été mis dans des chambres environnementales avec différentes conditions hygrothermiques pendant une semaine. Des mesures de masses et d'épaisseurs ont été prises avant et après le vieillissement. Des tests de flexion et de traction ont aussi été effectués. L'étude de l'impact de l'humidité et de la température sur la résine époxy s'est faite de deux façons afin de séparer l'influence de l'humidité sur les différentes étapes de la cinétique de polymérisation. En premier lieu, la résine formulée a été placée dans la chambre hygrothermique où elle a polymérisée à différents niveaux d'humidité, mais toujours à température ambiante. En second lieu, la résine a été préalablement polymérisée à température ambiante et, par la suite, vieillie selon des paramètres identiques à ceux des panneaux sandwichs et des peaux. Des mesures de masses ont été prises avant et après chaque vieillissement. Des tests en M-DSC et en DMA ont aussi été effectués.

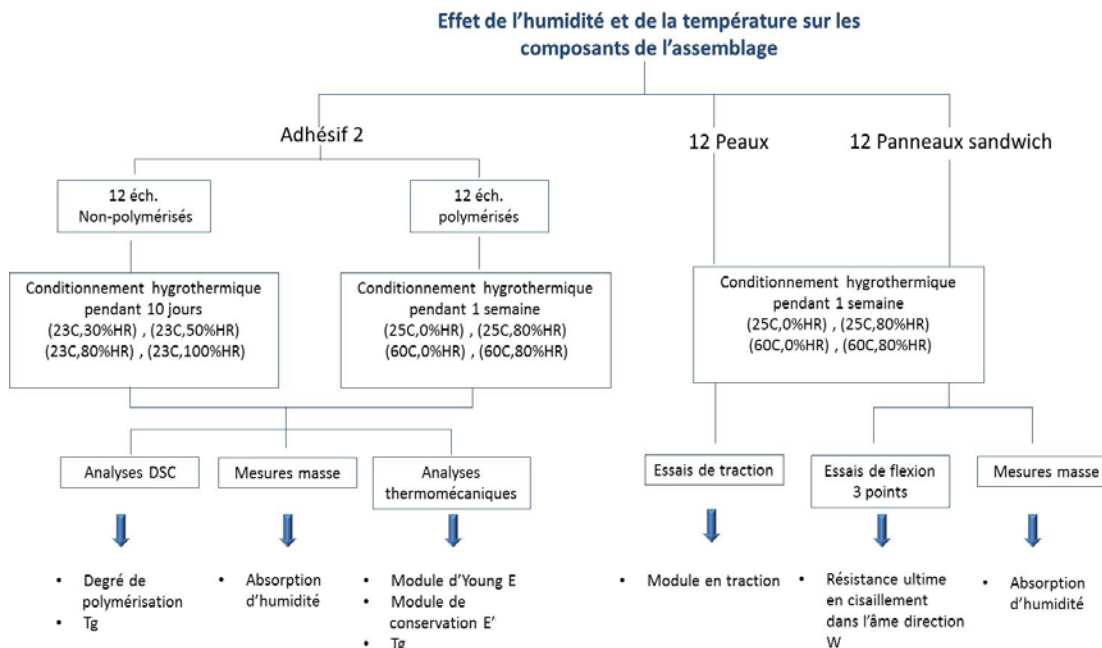


Figure 4-1: Plan d'expériences de l'effet de l'humidité et de la température sur les composants de l'assemblage.

## 4.2 Effet de l'humidité sur la polymérisation de la résine époxy

En usine, les conditions ambiantes sont sujettes à de nombreux changements. Selon la période de l'année, l'humidité ambiante peut atteindre des valeurs importantes et causer un effet non négligeable sur la polymérisation de la résine. Il est donc important de connaître l'influence de l'humidité sur la polymérisation de l'adhésif et sur ses propriétés mécaniques. Le but de cette étude était de pointer au début de la fabrication une source possible de l'apparition des défauts.

Pour ce faire, les deux parties de l'adhésif ont été mélangées ensemble manuellement selon un rapport massique donné. Par la suite, l'adhésif a été déposé dans des moules en silicone comprenant chacun trois cavités préalablement enduites d'agent démoulant présentées à la **Figure 4-2**. Quelques gouttes de résines ont été déposées sur le côté du moule pour des essais en M-DSC.

Les quatre moules (comportant chacun trois échantillons de résine non polymérisée) ont été posés dans quatre différentes chambres environnementales pendant dix jours selon les conditions

présentées dans le **Tableau 4-1**. Le temps de conditionnement de dix jours a été choisi en fonction du temps de polymérisation alloué pour tous les autres échantillons de résine fabriqués durant le projet.

Le pourcentage de masse d'eau absorbée par la résine  $M(t)$  a été calculé suivant l'équation (52). Le moule, la résine contenue dans les trois cavités du moule et les gouttes de résines sur le côté du moule ont été pesés immédiatement avant d'être déposés dans la chambre environnementale. Suite à leurs sorties des chambres, les trois échantillons résultants, le moule et les gouttes de résine ont été pesés. Il a été supposé que le moule en silicone ne subit aucun changement de masse causé par le vieillissement selon les résultats obtenus.

$$M(t) = \frac{W_{finale} - W_{initiale}}{W_{initiale}} * 100 \quad (52)$$

où  $W_{finale}$  est la masse de résine après le vieillissement et  $W_{initiale}$  est la masse de résine avant le vieillissement.

Les gouttes de résine laissées sur les bords du moule ont été utilisées pour des tests de calorimétrie à la M-DSC Q 2000 suite à leur sortie des chambres hygrothermiques avec une rampe en température de 3 °C/min de -10 °C à 160 °C afin d'obtenir l'enthalpie résiduelle.

Les modules d'Young ont été déterminés avec la DMA Q800 par un test statique en flexion 3 points avec une rampe en force sur les échantillons sortis des chambres hygrothermiques. Les  $T_g$  et  $E'$  ont été déterminés par un test dynamique en *dual cantilever* avec une force appliquée de manière périodique selon une fréquence (1 Hz) et une amplitude constante de 5 microns déterminée par les tests précédents. La rampe de température était de 1 °C/min jusqu'à 160 °C.

L'enthalpie résiduelle est présentée dans le **Tableau 4-2**. La comparaison de s enthalpies résiduelles est faite avec les résultats obtenus à 23 °C et 30 %HR. Les équipements disponibles ne permettaient pas d'obtenir l'enthalpie totale de réaction pour chaque échantillon de résine selon l'environnement humide de polymérisation. Étant donné que l'effet de l'eau sur la morphologie et sur l'enthalpie totale de l'adhésif n'est pas connu, seule l'enthalpie résiduelle a été analysée.

La **Figure 4-3** montre la variation de la masse de l'échantillon en fonction de l'humidité. Ce qui correspond donc au pourcentage d'eau dans la résine. La courbe inscrite sur le graphique représente un guide pour l'œil et non une tendance distincte. On constate la présence des valeurs

négligables d'absorption pour les trois premières valeurs d'humidité relative. Ces valeurs sont physiquement impossibles à obtenir étant donné le degré d'humidité relative élevé. La balance utilisée lors des prises de masse possédait une précision de 0,001 g, certaines variations de masses peuvent donc se retrouver dans l'incertitude de la balance. Des artefacts de mesure provenant du moule ou la diffusion de molécules dans le moule pourraient aussi être la cause de l'obtention de valeurs négatives.

Certain volatiles peuvent s'être dégagés de la résine ce qui pourrait engendrer une perte de masse. De plus, le dégagement de chaleur engendré par la polymérisation peut aussi transformer l'eau qui tend à être absorbée par la résine en gaz ce qui peut expliquer les faibles valeurs d'absorption. Il peut donc y avoir présence de bulles dans l'échantillon causé par la transformation de l'eau en gaz puisque la réaction est très exothermique. Pour un degré d'humidité de 100 %HR on observe une augmentation de la masse due à l'eau d'environ 1,7 % massique. Même si cette valeur est positive, elle demeure très faible. Par conséquent on peut conclure que l'absorption d'humidité à température ambiante par la résine pendant la polymérisation augmente, mais reste faible.

Les résultats obtenus doivent être analysés avec précaution puisqu'un nombre restreint d'échantillons a été effectué (limite de temps). Pour bien cerner la tendance, des échantillons supplémentaires devraient être réalisés à la suite de ce projet.

De plus, il n'a pas été possible de déterminer si l'adhésif se retrouve à l'équilibre, saturé en eau dans chacune des conditions imposées. Il se peut donc que les valeurs d'absorption d'eau soient différentes selon la forme des échantillons (poutre ou goutte).

Le **Tableau 4-3** présente les résultats obtenus lors des tests thermomécaniques. Il est possible d'observer une tendance nette de décroissance du module d'Young avec l'augmentation du pourcentage d'humidité. La diminution notable du module d'Young entre 30 %HR et 100 %HR est d'environ 20 %.

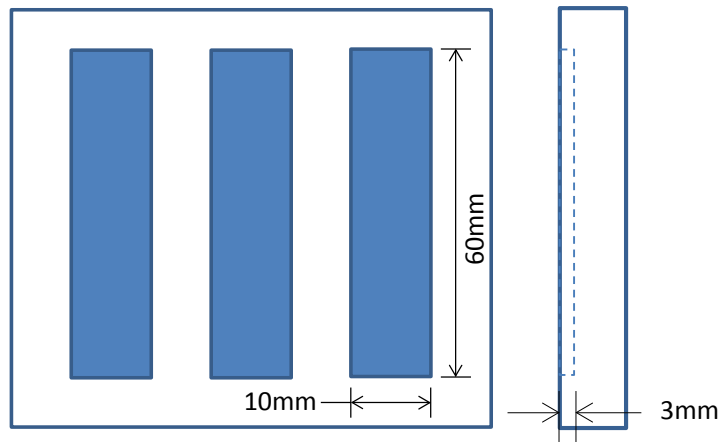


Figure 4-2: Moule en silicone.

Tableau 4-1: Conditions de vieillissement.

Numéro des échantillons	Conditionnement 10 jours	
	Température (°C)	Humidité relative (%)
P1	23	30
P2		
P3		
P4	23	50
P5		
P6		
P7	23	80
P8		
P9		
P10	23	100
P11		
P12		

Tableau 4-2: Enthalpies résiduelles obtenues selon les différentes conditions de vieillissement.

Échantillons	Conditions de polymérisation pendant 10 jours		Enthalpie résiduelle (J/g)	Moyenne (J/g)	Écart- type
	Température (°C)	Humidité relative (%)			
P1	23	30	39,6	34,5	5,3
P2			28,9		
P3			35,1		
P4	23	50	29,5	35,3	8,3
P5			31,5		
P6			44,8		
P7	23	80	23,2	28,5	5,2
P8			33,7		
P9			28,5		
P10	23	100	15,4	23,8	7,5
P11			26,0		
P12			30,0		

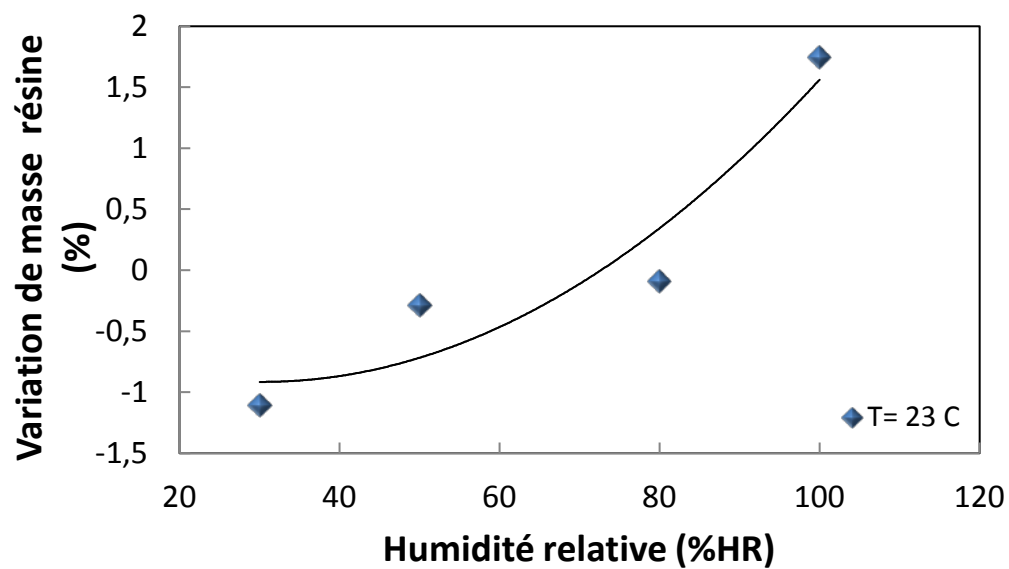


Figure 4-3: Pourcentage d'eau absorbée par la résine en fonction de l'humidité pour une température de 23 °C.



Tableau 4-3: Modules d'Young, températures de transition vitreuse et module de conservation obtenus lors des essais thermomécaniques.

Échantillon	Polymérisation dans chambre de conditionnement 10 jours		Tests statiques			Tests Dynamiques			
	Température (°C)	Humidité Relative (%)	Module d'Young (MPa)	Moyenne (MPa)	Écart-Type	Tg DMA (°C)	Moyenne Tg (°C)	Écart-Type	E' à température ambiante (MPa)
P1	23	30	2643	2576	92	45,4	45,4	0,0	2287
P2			2613			N/A			N/A
P3			2471			45,4			2188
P4	23	50	2407	2376	45	44,4	44,6	0,4	1938
P5			N/A			44,3			1830
P6			2344			45,1			2016
P7	23	80	2409	2381	180	45,1	44,7	0,4	1866
P8			2545			44,5			2098
P9			2188			44,5			1808
P10	23	100	2016	1976	92	43,4	43,1	0,4	1781
P11			2042			43,3			1902
P12			1871			42,6			1628

### 4.3 Effet du vieillissement sur les propriétés chimiques et mécaniques de la résine époxy polymérisée ( $\alpha=0,8$ )

Les avions d'affaires subissent de nombreux chocs thermiques au cours de leur vie en service. L'aménagement intérieur subit également des changements drastiques de température et d'humidité. Lorsque l'avion est immobilisé pendant un certain temps, sans passagers à bord au Québec, l'humidité relative peut grimper au-delà de 70 % HR. Lorsqu'un avion se retrouve dans la même position dans le désert, la température à l'intérieur peut augmenter de la même façon. L'adhésif contenu dans les panneaux subit donc un vieillissement hygrothermique qui peut causer l'apparition des défauts de surface. L'objectif de cette étude était donc de vérifier l'influence d'un vieillissement hygrothermique sur la polymérisation de la résine ainsi que sur ses propriétés mécaniques.

Les deux parties de l'adhésif 2 ont été mélangées ensemble manuellement selon un rapport massique donné. Par la suite, l'adhésif a été déposé dans des moules en silicones préalablement enduits d'agent démoulant présentés à la **Figure 4-2**.

L'adhésif a été laissé à température et humidité ambiante pendant dix jours pour une polymérisation stable optimale. La polymérisation stabilisée optimale est basée sur l'étude précédente présentée du chapitre 3 qui a montré un plateau de polymérisation atteint dès le deuxième jour et restant stable jusqu'au dixième jour. Tous les échantillons ont été testés depuis le début du projet selon la polymérisation de dix jours à température ambiante. L'adhésif était donc polymérisé à 80 % lorsqu'il a subi le vieillissement.

Après dix jours de polymérisation, les échantillons ont été placés dans des chambres hygrothermiques au *CRIQ* selon les conditions montrées dans le **Tableau 4-4** pendant une semaine. Ces conditions ont été choisies selon les conditions extrêmes que pouvait subir un avion.

Les échantillons ont été pesés avant et immédiatement après le vieillissement. Des morceaux ont été coupés sur chaque échantillon et testés par M-DSC Q2000 avec une rampe en température de 3 °C/min de -10 °C à 160 °C afin d'obtenir l'enthalpie résiduelle et la  $T_g$ . Le degré de polymérisation a été calculé d'après l'équation (15) à partir d'une enthalpie totale de 417 J/g.

Les modules d'Young ont été déterminés par DMA Q800 par un test statique en flexion 3 points avec une rampe en force. Les  $T_g$  et  $E'$  ont été déterminés par un test dynamique en *dual cantilever* avec une force appliquée de manière périodique selon une fréquence (1 Hz) et une amplitude constante de 5 microns déterminée par des tests précédents présentés au chapitre 3. La rampe de température était de 1 °C/min jusqu'à 160 °C.

Tableau 4-4: Conditions de vieillissement des échantillons de résine préalablement polymérisés.

Échantillons	Conditionnement 1 semaine	
	Température (°C)	Humidité relative (%)
V-2	25	0
V-4		
V-12		
V-8	60	0
V-10		
V-11		
V-3	25	80
V-6		
V-1		
V-5	60	80
V-7		
V-9		

Le graphique de la **Figure 4-4** illustre la masse d'eau absorbée en fonction de la température pour deux conditions d'humidité données. Pour un pourcentage d'humidité relative de 0 %HR, l'augmentation de la température fait diminuer la masse d'eau dans l'échantillon. Étant donné que les échantillons sont préalablement polymérisés à humidité ambiante, il semble y avoir une légère présence d'eau dans l'échantillon. En effet, le vieillissement à 60 °C et 0 %HR tend à

éliminer ce surplus d'eau en séchant l'échantillon. Pour un pourcentage d'humidité relative de 80 %HR, la hausse de la température fait augmenter la masse d'eau absorbée. La température semble donc augmenter l'absorption d'eau par la résine.

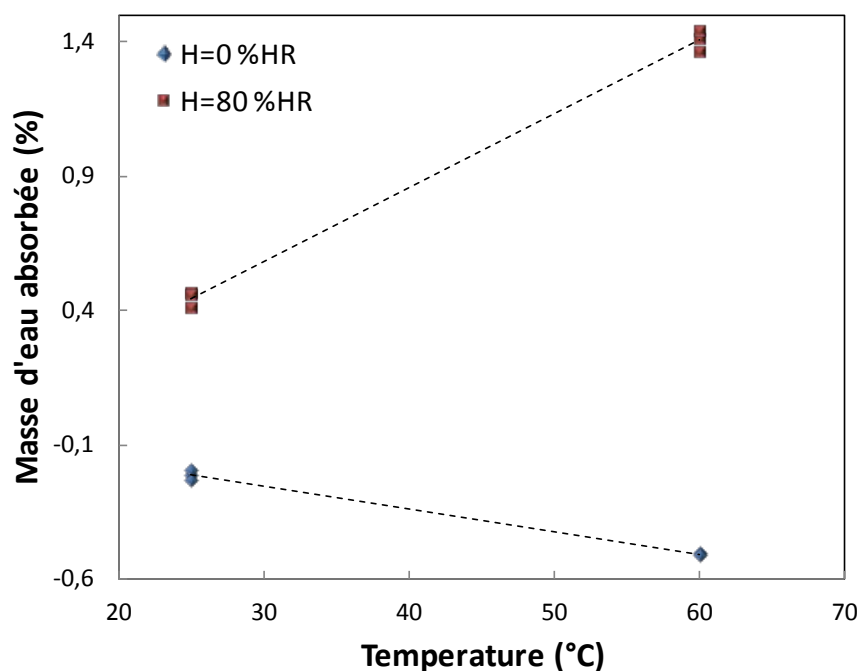


Figure 4-4: Masse d'eau absorbée par la résine en fonction de la température pour deux valeurs d'humidité relative.

Le graphique de la **Figure 4-5** présente la masse d'eau absorbée en fonction de l'humidité pour deux températures données. Pour une même température, l'augmentation du pourcentage d'humidité fait augmenter la masse d'eau dans l'échantillon. À 60 °C l'absorption d'eau est beaucoup plus élevée qu'à 25 °C pour une exposition à des pourcentages d'humidité de 80 %HR (1,4 % par rapport à 0,4 %). La température semble bel et bien avoir un effet sur l'absorption d'eau comme le montre la **Figure 4-5**, à 25 °C et 80 %HR l'absorption reste plus faible qu'à 60 °C et 80 %HR.

En résumé, plus l'humidité relative augmente, plus la masse d'eau absorbée est grande, mais reste sous 2 % massique. De plus, lorsque la résine se trouve dans un environnement très humide à 80

%HR, l'augmentation de la température augmente aussi la variation de masse de la résine, donc l'absorption d'humidité.

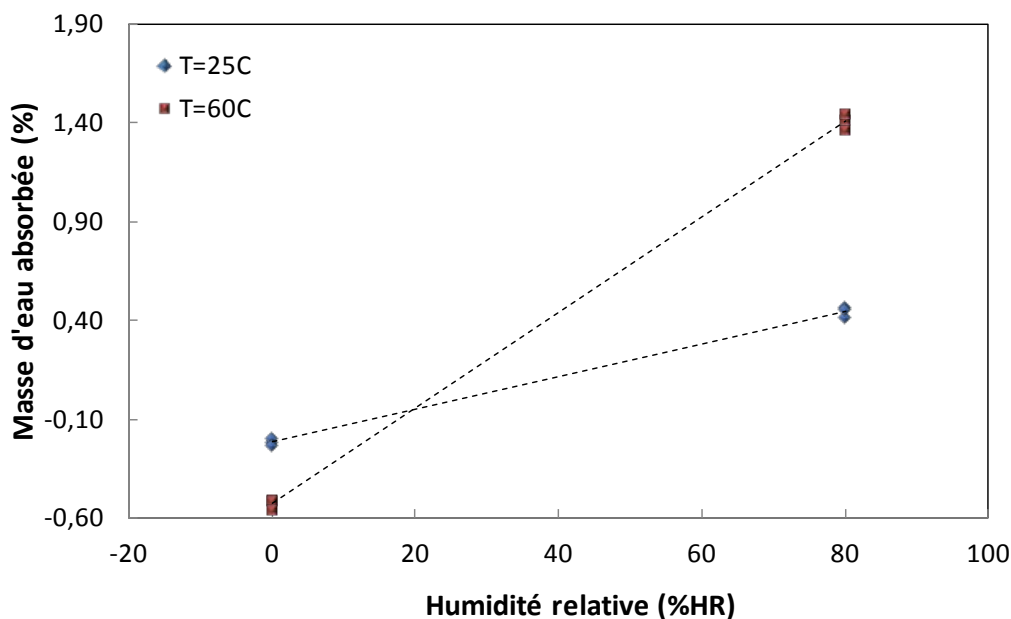


Figure 4-5: Masse d'eau absorbée par la résine en fonction de l'humidité relative pour deux valeurs de température.

Afin de mieux analyser l'influence du conditionnement sur l'évolution de la  $T_g$  et du degré de polymérisation ( $\alpha$ ), le **Tableau 4-5** présente les valeurs importantes obtenues pour une polymérisation initiale de dix jours (avant vieillissement) et les valeurs ultimes visées.

Tableau 4-5: Valeurs importantes de degré de polymérisation et de  $T_g$ .

	Après 10 jours	Ultime
$\alpha$ (%)	80	100
$T_g$ (°C)	50	87,8 (voir <b>Figure 3-9</b> )

Le **Tableau 4-6** résume les différentes valeurs de degré de polymérisation et de  $T_g$  pour les conditions environnementales imposées.

Tableau 4-6 : Résultats de degrés de polymérisation et de températures de transition vitreuse selon les conditions environnementales imposées.

Échantillon	Conditionnement 1 semaine		Enthalpie résiduelle (J/g)	$\alpha$ (%)	Moyenne $\alpha$ (%)	Écart- Type	Tg (°C)	Moyenne Tg (°C)	Écart- Type
	Température (°C)	Humidité Relative (%)							
V-2	25	0	54,0	86,2	87,3	2,9	59,1	57,9	2,1
V-4			57,9	85,2			55,5		
V-12			36,5	90,7			59,1		
V-8	60	0	4,2	98,9	98,8	0,3	85,3	85,3	2,1
V-10			5,9	98,5			87,4		
V-11			4,1	99,0			83,3		
V-3	25	80	22,8	94,2	93,2	0,9	55,2	54,2	0,8
V-6			27,6	92,9			53,7		
V-1			29,4	92,5			53,7		
V-5	60	80	3,5	99,1	99,3	0,2	74,1	75,9	1,7
V-7			2,0	99,5			76,0		
V-9			2,3	99,4			77,4		

Le **Tableau 4-7** présente les résultats des tests dynamiques et statiques en DMA. Il est à noter que les valeurs de  $T_g$  du **Tableau 4-6** concordent avec les valeurs du **Tableau 4-7**.

À température ambiante, l'augmentation du pourcentage d'humidité relative diminue d'environ 7 % le module d'Young.

Lorsqu'on compare les valeurs de module d'Young obtenues après un vieillissement avec celle d'une résine non vieillie (2542 MPa) on observe l'influence du vieillissement sur le module. On peut constater qu'un vieillissement à 60 °C (à 0 %HR ou 80 %HR) diminue le module d'Young d'une manière plus importante qu'un vieillissement à 25 °C (à 0 %HR ou 80 %HR) comparativement à un échantillon non vieilli. Le module d'Young diminue aussi avec l'augmentation de l'humidité relative des conditions de vieillissement.

Les valeurs de module de conservation  $E'$  à température ambiante sont légèrement différentes des valeurs de module d'Young, car le plateau élastique de  $E'$  est quasi absent ce qui peut entraîner des erreurs lors de la détermination de  $E'$ .

Les différents résultats seront discutés dans la section 6.2.

Tableau 4-7: Résultats des modules d'Young, de température de transition vitreuse et de modules de conservation selon les conditions environnementales imposées.

Échantillon	Conditionnement 1 semaine		Tests statiques			Tests Dynamiques	
	Température (°C)	Humidité Relative (%)	Module d'Young (Mpa)	Moyenne (Mpa)	Écart-Type	Tg DMA (°C)	E' à température ambiante (Mpa)
V-2	25	0	2441	2494	48	59,7	2086
V-4			2535			59,8	2154
V-12			2505			58,6	2119
V-8	60	0	2102	2190	86	89,4	1789
V-10			2195			89,9	1962
V-11			2274			89,3	2007
V-3	25	80	2346	2323	31	59,4	2018
V-6			2288			60,6	1989
V-1			2334			N/A	N/A
V-5	60	80	2098	1997	234	80,6	1609
V-7			2164			81,4	1900
V-9			1729			80,6	1572
XX	Aucun conditionnement		2542			54,0	2022



#### 4.4 Effet du vieillissement sur les panneaux composites sandwichs

Les panneaux composites sandwichs peuvent absorber de l'humidité. Cette absorption peut causer une diminution des propriétés mécaniques ou un gonflement du nid d'abeille. De telles conséquences peuvent influencer l'apparition des défauts de surface ou contribuer à augmenter la gravité des défauts. L'objectif de cette étude consistait à vérifier l'effet du vieillissement sur les panneaux sandwichs et sur leurs propriétés mécaniques. Certains aspects ont été étudiés parmi lesquels la différence de masse entre le début et la fin du vieillissement, la différence d'épaisseur entre le début et la fin du vieillissement et la résistance ultime en cisaillement de l'âme.

Les conditions de vieillissement étaient identiques aux conditions de vieillissement de la résine dans la **section 4.3** et elles sont présentées au **Tableau 4-8**.

Tableau 4-8: Conditions de vieillissement.

Panneaux	Conditionnement 1 semaine	
	Température (°C)	Humidité Relative (%)
1	25	0
5		
9		
2	60	0
6		
10		
3	25	80
7		
11		
4	60	80
8		
12		

Les panneaux sandwich ont été coupés (200 mm x 75 mm) à la scie à diamant selon la norme ASTM C393 et selon le sens de coupe présenté à la **Figure 3-28**. Par la suite, ils ont été séchés à 37 °C pendant 24 heures et laissés trois jours à température ambiante. Du ruban d'étanchéité 3M toutes saisons 8067 a été collé autour des panneaux pour limiter les effets de bord et éviter que l'humidité s'infilte directement par le nid d'abeille (**Figure 4-6**). Dans l'industrie, les bords des panneaux sont remplis de mastic ce qui limite l'infiltration d'humidité. Le ruban a été laissé en tout temps sur les panneaux composites sandwichs.



Figure 4-6: Ruban d'étanchéité 3M toutes saisons 8067 [94].

Les masses de chaque panneau ont été notées avant et immédiatement après le vieillissement (avec le ruban d'étanchéité, en supposant qu'il n'absorbe pas d'humidité). De plus, des mesures d'épaisseurs (voir **Figure 4-7**) de panneaux sandwichs ont été prises avant et après le vieillissement avec un micromètre.

Les tests de flexion 3 points ont été effectués selon la norme ASTM C393 avec une distance entre les appuis de 150 mm et une vitesse de 6 mm/min.

Les premières observations lors des mesures d'épaisseurs obtenues après le vieillissement montrent l'absence de variation d'épaisseurs des poutres. Seules de faibles variations entre 0,5 % et 0,7 % ont été observées à un conditionnement de 60 °C et 80 %HR.

Le graphique de la **Figure 4-8** illustre la masse d'eau absorbée en fonction de la température pour deux conditions d'humidité données. On observe que l'augmentation de la température tend à augmenter la masse d'eau dans le panneau pour une exposition à un pourcentage d'humidité relative de 80 %HR. Cependant, la masse d'eau absorbée par les panneaux reste quand même plus faible que la masse d'eau absorbée par la résine aux mêmes conditions. Les molécules d'eau

chaude étant plus mobiles s'infiltrent plus facilement dans le panneau. Après vieillissement à 0 %HR, l'augmentation de la température tend à éliminer l'eau initialement contenue dans le panneau.

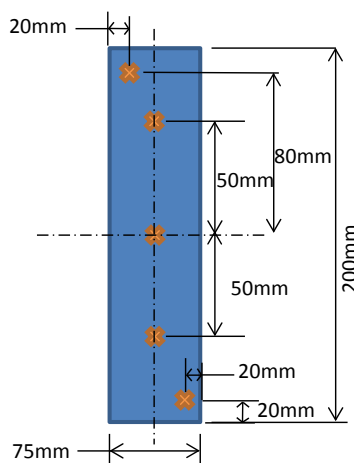


Figure 4-7: Panneau sandwich avec points de mesure d'épaisseur.

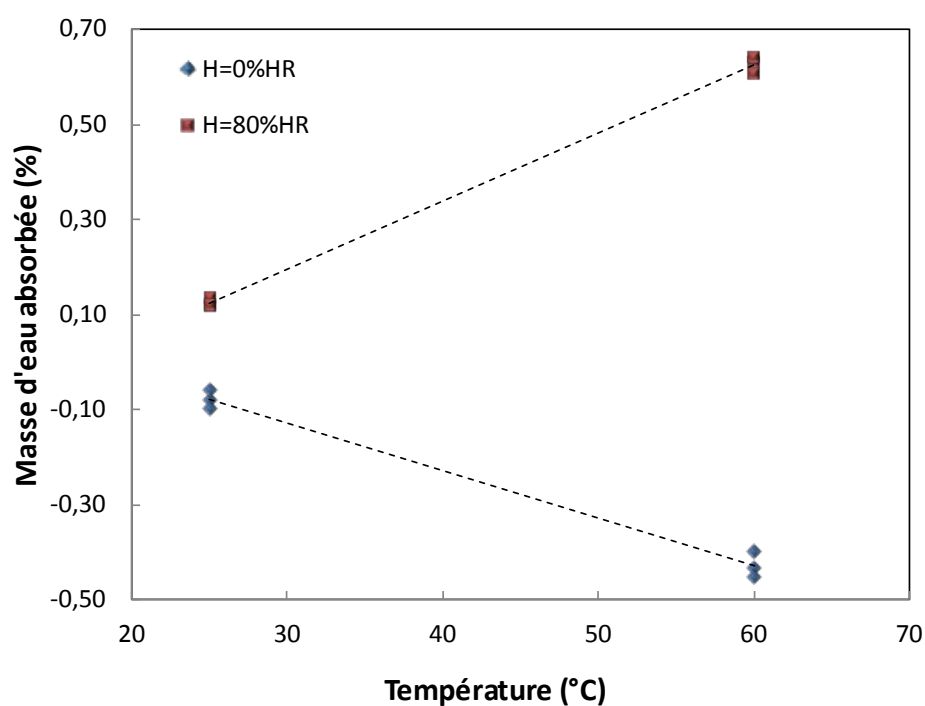


Figure 4-8: Masse d'eau absorbée par les panneaux sandwich en fonction de la température pour deux valeurs d'humidité relative.

Le graphique de la **Figure 4-9** illustre la masse d'eau absorbée en fonction de l'humidité relative pour deux températures données. La masse d'eau absorbée augmente avec l'humidité relative. De plus, la masse d'eau absorbée tend vers des valeurs plus grandes pour des températures plus hautes. Mais les valeurs d'absorption restent faibles et plus petites que 0,7 % massique.

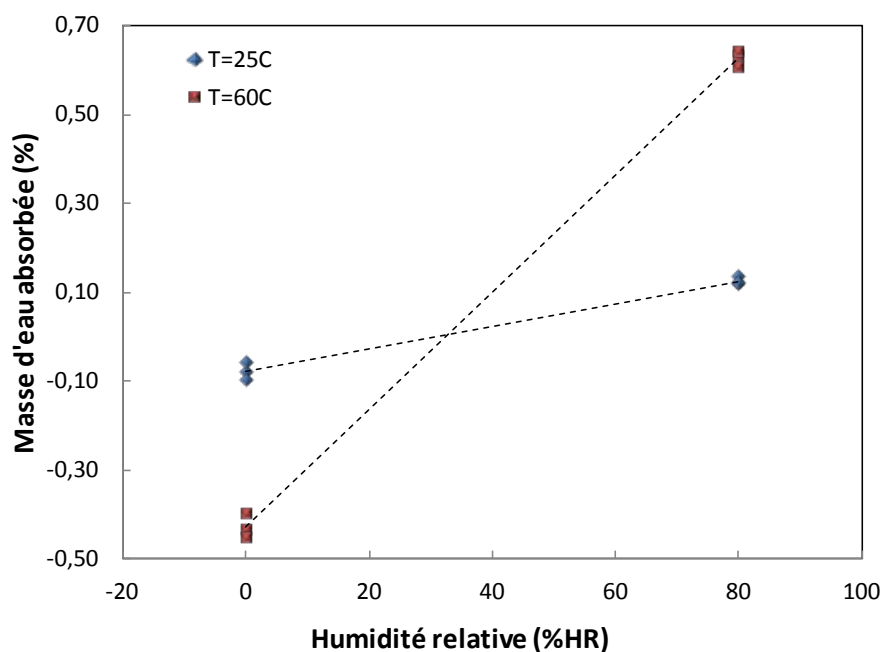


Figure 4-9: Masse d'eau absorbée par les panneaux sandwich en fonction de l'humidité relative pour deux valeurs de Température.

En observant les résultats du **Tableau 4-9** on constate que pour un panneau sandwich vieilli à température ambiante, la résistance ultime en cisaillement de l'âme dans la direction *W* semble être affectée par la présence d'humidité. À 60 °C et 80 %HR, la résistance ultime en cisaillement de l'âme dans la direction *W* diminue d'environ 20 % comparativement à un conditionnement à 60 °C et 0 %HR.

Tableau 4-9: Résultats de résistance ultime de cisaillement dans l'âme (direction W).

Panneaux	Conditionnement 1 semaine		Résistance ultime en cisaillement de l'âme direction W (MPa) Norme ASTM C393		Incertitude sur la mesure (%)
	Température (°C)	Humidité Relative (%)	MPa	PSI	
1	25	0	N/A	N/A	0,27
5			0,68	98,06	
9			0,67	96,72	
3	25	80	0,66	95,30	
7			0,68	97,87	
11			0,66	96,30	
2	60	0	0,67	96,45	
6			0,68	97,98	
10			0,65	93,96	
4	60	80	0,55	80,32	
8			0,56	80,88	
12			0,66	96,11	

## 4.5 Effet du vieillissement sur les peaux composites

Les peaux composites en présence d'eau ou d'humidité peuvent perdre de la rigidité et contribuer à l'apparition de défauts. Il était donc important d'évaluer également l'effet du vieillissement hygrothermique sur les peaux composites des panneaux sandwichs.

Les conditions de vieillissement étaient identiques à celles des panneaux sandwichs de la section 4.4. Les aspects recherchés étaient l'absorption d'humidité et l'impact de cette humidité sur les propriétés mécaniques en traction.

Les peaux en fibre de verre/époxy ont été coupées avec une marteau-pièce et une presse hydraulique à des dimensions 250 mm x 20 mm. Des talons de 20 mm x 40 mm ont été coupés et, par la suite, collés aux extrémités des peaux avec de la colle cyanoacrylate suivant les recommandations de la norme ASTM3039. Il n'a pas été possible de connaître la séquence d'empilement des plis dans le laminé fibre de verre/époxy. Par contre, tous les échantillons ont été coupés selon le même sens.

La norme ASTM D3039 a été utilisée pour mesurer les modules de traction avec une distance entre les mâchoires de 170 mm et une vitesse de 2 mm/min. Le déplacement ( $\Delta l$ ) a été calculé par la différence entre la position de la mâchoire supérieure ( $l$ ) et l'espacement initial entre les mâchoires ( $l_0$ ). Le module en traction a été calculé à partir de la pente du début de la courbe de la contrainte en fonction de la déformation.

Le graphique de la **Figure 4-10** illustre la masse d'eau absorbée en fonction de la température pour deux conditions d'humidité données. On remarque que l'augmentation de la température ne change pas vraiment la masse d'eau absorbée par les peaux.

Le graphique de la **Figure 4-11** illustre la masse d'eau absorbée en fonction de l'humidité relative pour deux températures données. La masse d'eau absorbée augmente légèrement avec l'humidité relative. De plus, la masse d'eau absorbée tend vers des valeurs plus grandes pour des températures plus hautes. Cependant, les valeurs d'absorption restent faibles et plus petites que 0,5 % massique.

Dans le **Tableau 4-10** le module en traction est constant peu importe le vieillissement, les écarts obtenus peuvent être provoqués par la différence entre les échantillons causée par la coupe.

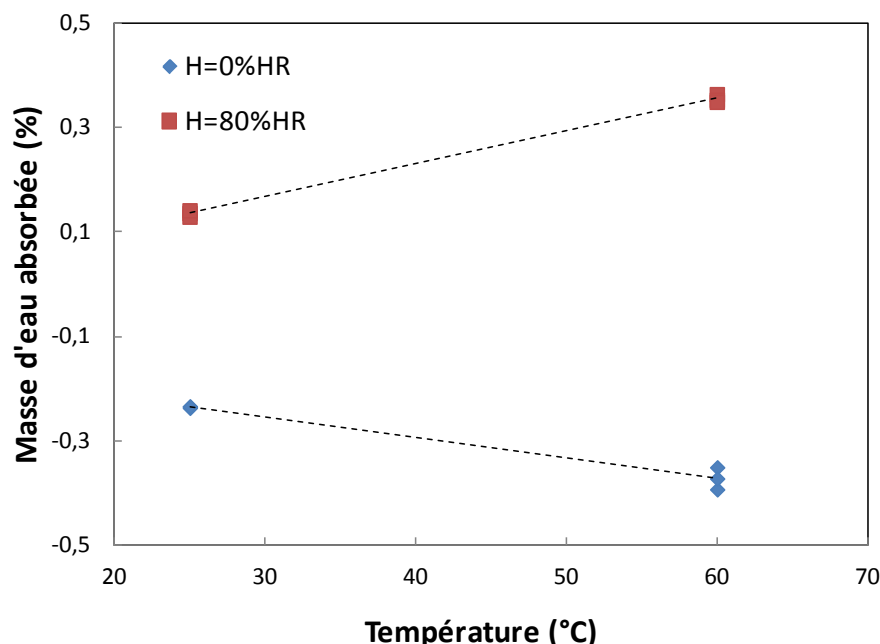


Figure 4-10: Masse d'eau absorbée par les peaux en fonction de la température pour deux valeurs d'humidité relative.

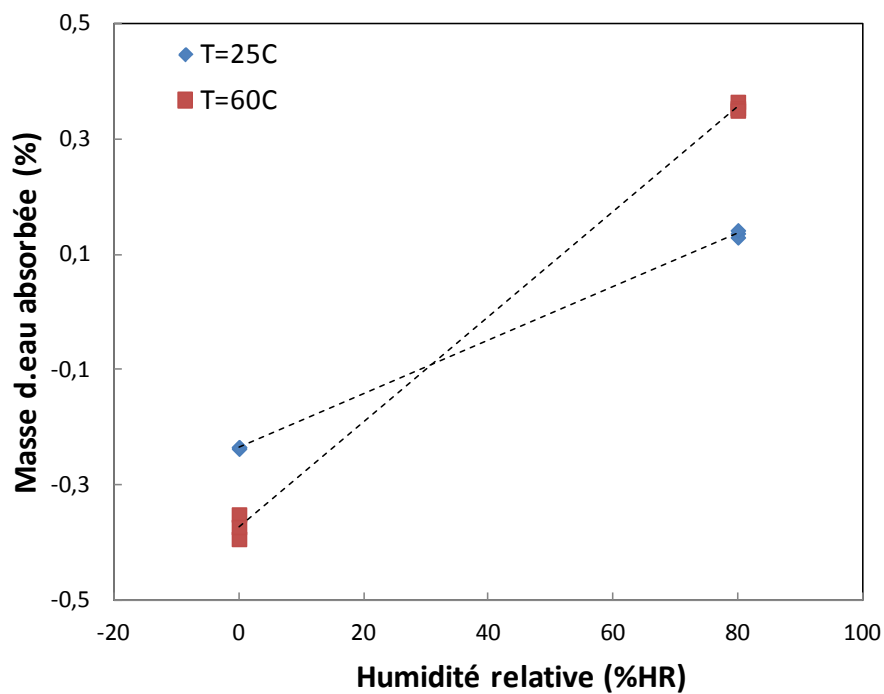


Figure 4-11: Masse d'eau absorbée par les peaux en fonction de l'humidité relative pour deux valeurs de température.

Tableau 4-10: Module en traction des peaux selon le conditionnement.

Numéro Poutres	Conditionnement 1 semaine		Module en traction (Mpa)	Moyenne module en traction (Mpa)	Écart- Type	Incertitude sur la mesure (%)			
	Température (°C)	Humidité Relative (%)							
2	25	0	15592,10	15336,16	310,67	0,41			
5			14990,51						
9			15425,87						
3	25	80	15263,34	15554,96	428,41		0,41		
6			15354,70						
11			16046,82						
1	60	0	14955,86	16076,55	997,03			0,41	
7			16865,19						
10			16408,59						
4	60	80	15076,26	14764,87	275,63				0,41
8			14666,18						
12			14552,16						

## 4.6 Conclusion du chapitre

En conclusion, l'humidité relative semble avoir un effet sur la polymérisation de l'adhésif, sur sa chimie finale et sur ses propriétés mécaniques. Lorsque les panneaux composites sandwichs sont vieillis, ils absorbent une quantité d'eau plus faible que l'adhésif dans les mêmes conditions. De plus, une température de vieillissement élevée semble augmenter la masse d'eau absorbée par la résine et par les panneaux composites sandwichs en présence d'humidité. Finalement, les peaux composites constituant les panneaux sandwichs n'absorbent pas une quantité d'eau significative ( $<0,5$  % massique) lorsqu'elles sont vieilles. Une discussion des différents résultats est présentée au chapitre 6.



## CHAPITRE 5    EFFET DE L'HUMIDITÉ ET DE LA TEMPÉRATURE SUR DES PANNEAUX CONTENANT DES ZONES DE FIXATION

Ce chapitre présente dans un premier temps le plan d'expérience et la méthodologie. Par la suite, une brève explication d'une analyse *Ondulo* typique est présentée. L'effet du perçage et de l'injection, l'effet de la température et l'effet de l'humidité sur les défauts de surface d'une zone de fixation sont analysés subséquemment. Ce chapitre est donc consacré à la création de défauts de surface sur des panneaux échantillons en restant fidèle au procédé de fabrication en usine. L'influence du temps, de la température et de l'humidité sur l'apparition et la gravité des défauts sont observés grâce au système de caractérisation des défauts de surface *Ondulo* et au vieillissement dans des chambres environnementales du *CRIQ*.

L'objectif principal de ce chapitre est de relier la forme des défauts de surface observés au conditionnement hygrothermique subi par les panneaux composites sandwichs comportant des zones de fixation.

### 5.1 Plan d'expériences et méthodologie

Le plan d'expériences (voir **Figure 5-1**) a été élaboré dans le but de caractériser les défauts de surface sur les assemblages.

Premièrement, trente panneaux échantillons de dimension 30,5 cm x 30,5 cm possédant une structure sandwich avec une âme en aramide et des peaux en verre/époxy ont été coupés. Des trous non débouchant ont par la suite été percés sur les panneaux selon la configuration montrée à la **Figure 5-2**. La surface visible du panneau (voir **Figure 5-3**) a ensuite été recouverte d'une laque noire et d'un vernis afin de la rendre plus réfléchissante et faciliter ainsi les mesures par déflectométrie. Les inserts ont par la suite été positionnés dans les trous et l'adhésif 2 a été injecté. Il y a eu un délai d'environ dix jours entre l'injection de la résine et le début du vieillissement qui s'est fait dans les chambres environnementales du *CRIQ*. Les panneaux ainsi fabriqués ont subi un vieillissement dans ces chambres environnementales selon différents temps et selon des conditions hygrothermiques identiques à celles subies par les composants pris individuellement. Dans l'espoir d'évaluer l'impact de chaque étape de fabrication et de vieillissement, des mesures *Ondulo* (déflectométrie) ont été faites après le perçage des trous, 24 heures après l'injection de l'adhésif 2 et après les différents cycles de vieillissement. Ainsi, un

total de vingt-quatre panneaux avec chacun six inserts métalliques ont été vieillies à différentes conditions hygrothermiques. De plus, six autres panneaux n'ayant pas subi de vieillissement ont servi de référence. Le résumé de la procédure de vieillissement est indiqué au **Tableau 5-1**. Le choix des températures et des pourcentages d'humidité relative représente des cas extrêmes dans le but de bien cerner les comportements.

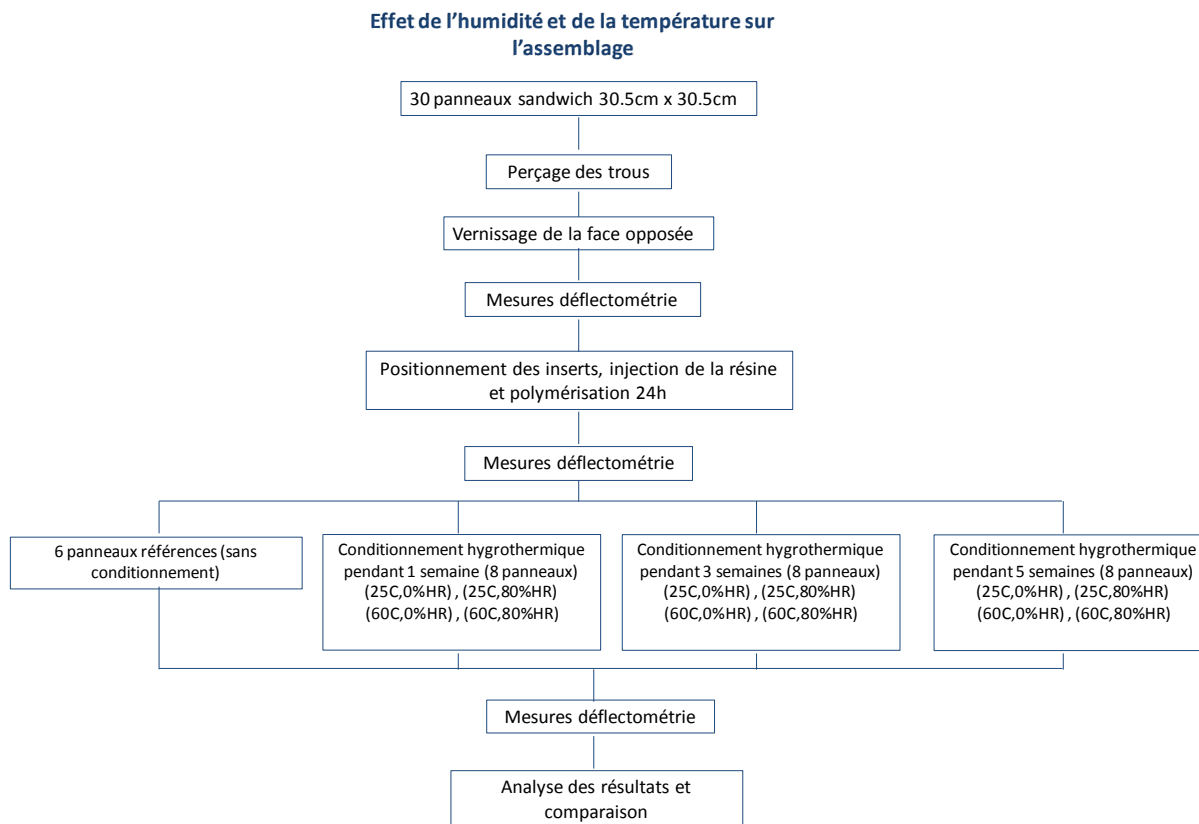


Figure 5-1: Plan d'expérience de l'effet de l'humidité et de la température sur l'assemblage.

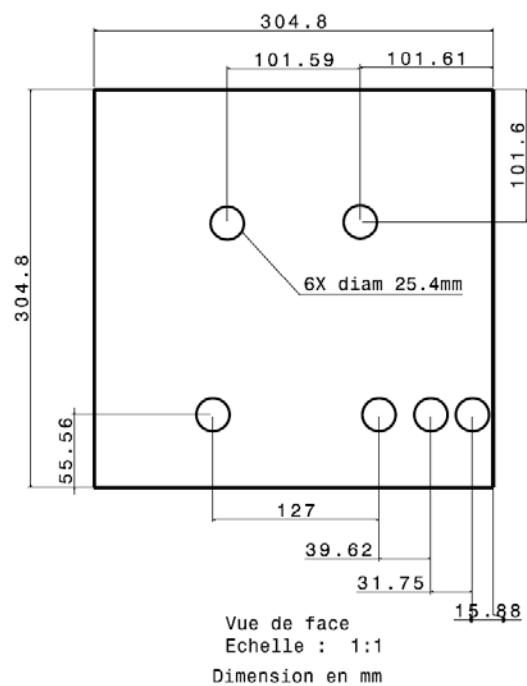


Figure 5-2: Panneau échantillon.

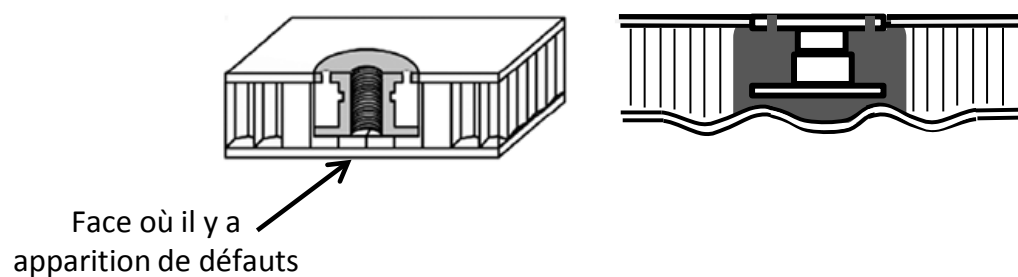


Figure 5-3: Surface où il y a apparition des défauts et forme typique des défauts (adaptation de [8]).



## 5.2 Analyse Ondulo

Les principales zones observées avec l'*Ondulo* suite à l'apparition des défauts sur les panneaux échantillons sont illustrées à la **Figure 5-4**. Les zones de mesures comportant plusieurs inserts permettent d'évaluer l'interaction entre les défauts causés par les différentes zones de fixation. La **Figure 5-5a** montre une carte de courbures typique d'un panneau comportant des défauts telle que mesurée par l'*Ondulo*. On peut clairement voir des déformations (variation d'épaisseur) qui correspondent aux zones de fixation des inserts métalliques. Un grossissement de zones déformées permet de suivre l'évolution détaillée du défaut à chaque étape de fabrication et de vieillissement (voir **Figure 5-5c**). Les zones bleues ont une concavité négative (rayon de courbure négatif) alors que les zones rouges ont une concavité positive (convexe) (rayon de courbure positif). Le système *Ondulo* permet aussi de définir un profil transversal de coupe sur un défaut (voir **Figure 5-6a**) et d'obtenir les valeurs du profil de coupe transversale comme illustré à la **Figure 5-6b**. Ces profils permettent entre autres de fixer des zones d'acceptabilité liées à la gravité du défaut. Une étude comparative des variations de courbures uniquement a été faite. Les échelles de valeurs se trouvant sur le côté de images obtenues avec les mesures *Ondulo* sont donc à titre indicatif seulement.

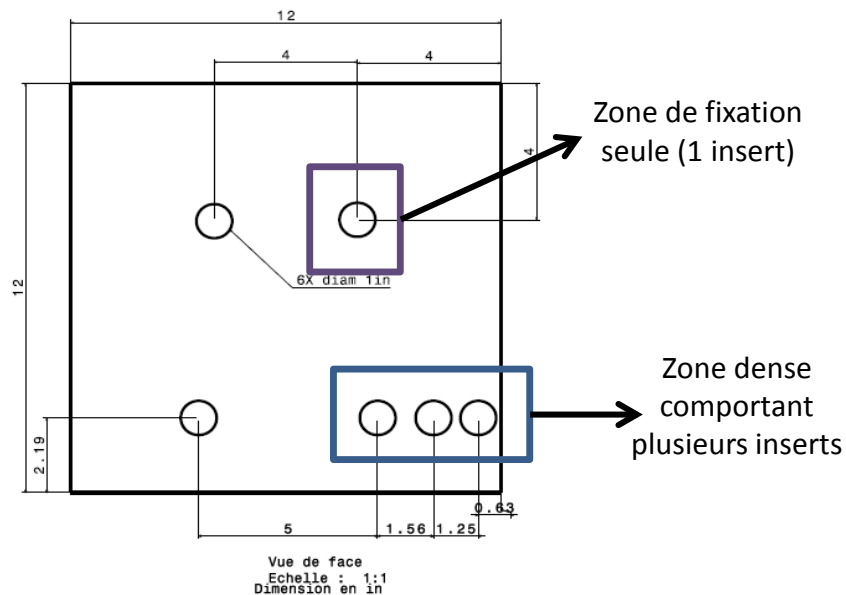


Figure 5-4: Deux zones observées.

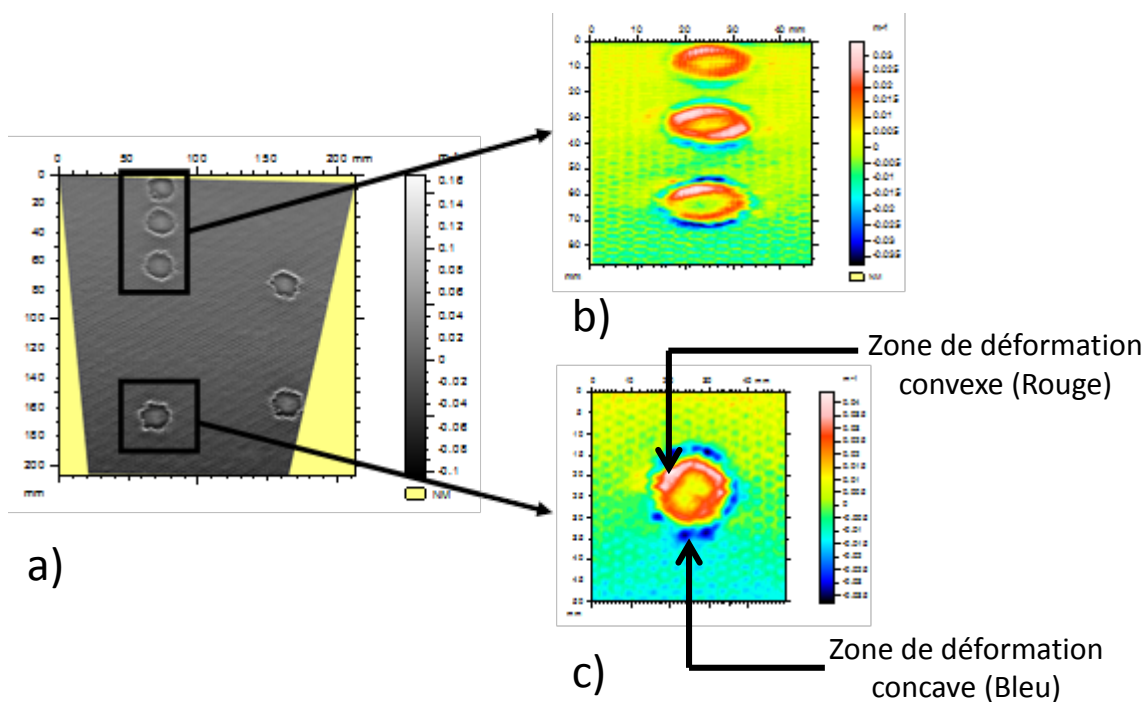


Figure 5-5: Résultats de l'observation avec l'Ondulo des deux zones de défauts a) Panneau complet b) Zone de défaut dense (3 inserts) c) Zone de défaut unitaire (1 insert).

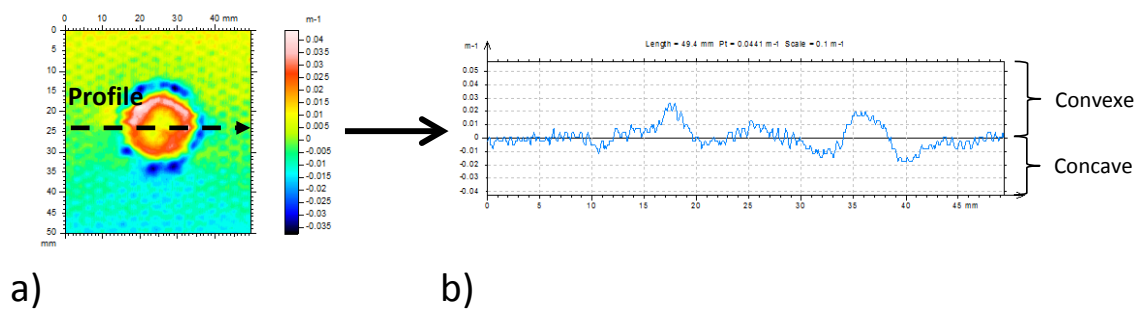


Figure 5-6: a) Zone de défaut unitaire b) Coupe transversale du défaut à partir du profil.

### 5.3 Effet du perçage et de l'injection

Le processus de perçage engendre des déformations initiales telles qu'illustrées sur la **Figure 5-7**. Une déformation convexe apparaît à la périphérie du trou tandis que le centre du trou a une courbure concave beaucoup plus prononcée. La peau située sur le côté visible du panneau semble donc être affectée par le perçage. L'installation de l'insert, l'injection de la résine et une polymérisation de 24 heures conduisent à un changement de courbure locale. La **Figure 5-8** illustre la position de l'insert dans le panneau lorsque la résine époxy est injectée et elle permet de mieux analyser l'évolution du défaut. Les zones concaves deviennent convexes tandis que les zones convexes deviennent concaves comme l'illustre la **Figure 5-9** comparativement à la **Figure 5-7**.

De manière générale la zone défectueuse a trois zones (se référer à la **Figure 5-9**); le centre du trou, où la résine coule entre l'insert et la peau du panneau, représente une première zone. Cette zone a une courbure proche de zéro, possiblement à cause de l'effet de deux actions contraires. En effet, l'injection de la résine peut tendre à pousser la peau d'une manière à former une surpression et la présence de l'insert peut bloquer l'expansion possible de la résine lors de la polymérisation. Ce qui engendre seulement une légère surpression au niveau du milieu du trou. Ensuite, une zone convexe en forme d'anneau circulaire qui correspond à la zone riche en résine peut être causée par l'expansion de la résine pendant la polymérisation et enfin une zone concave en forme d'anneau circulaire ceinture tout le défaut. Cette dernière zone peut être due aux déformations mécaniques des peaux.

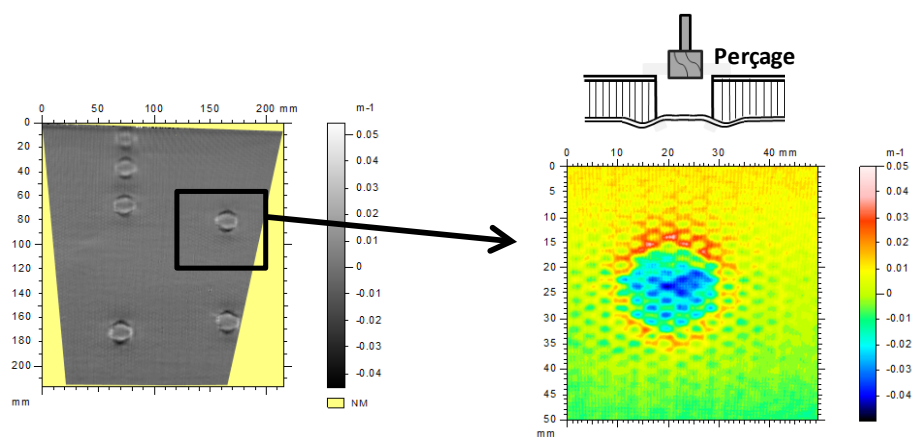


Figure 5-7: Défaut causé par le perçage.

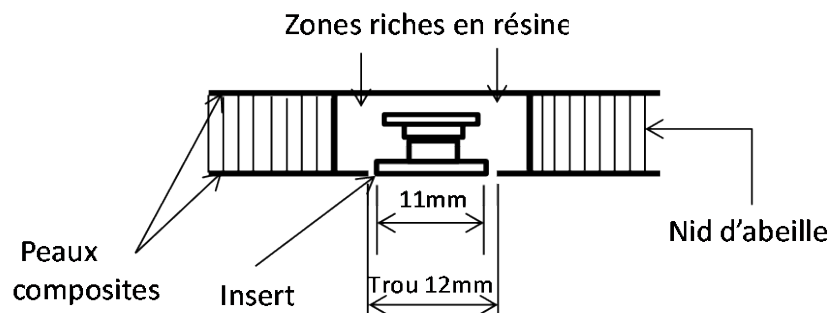


Figure 5-8: Position de l'insert dans le trou et zones riches en résine.

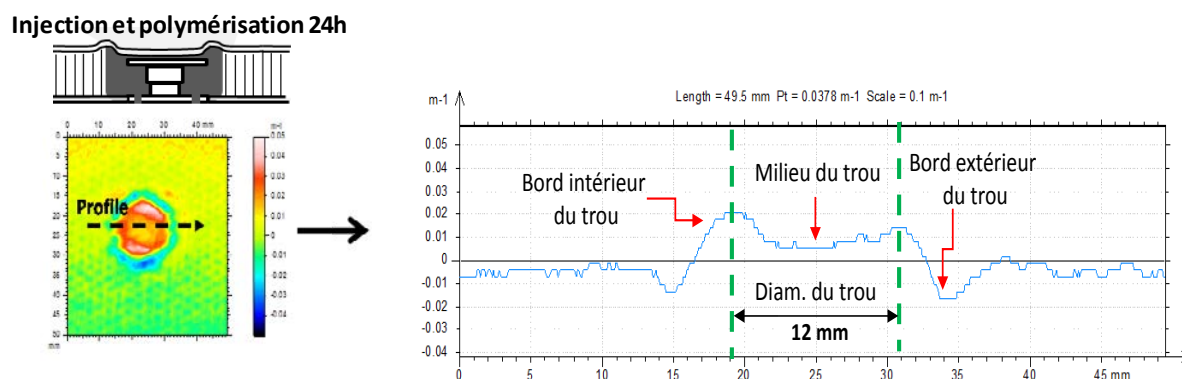


Figure 5-9: Défaut et coupe transversale du défaut après l'injection et la polymérisation pendant 24 heures de la résine.

## 5.4 Effet de la température

Les **Figures 5-10a et b** illustrent respectivement le défaut après le perçage et 24 heures après l'injection de la résine. On observe le changement de courbure engendré par l'injection et la polymérisation mentionné à la section précédente. Les **Figures 5-10c à e** illustrent les défauts apparaissant suite à un vieillissement à 25 °C et 0 %HR. Les déformations sont similaires à celles obtenues après l'injection et augmentent avec la durée du vieillissement. Les défauts sont donc sujets à augmenter avec le temps d'exposition à la température de vieillissement.



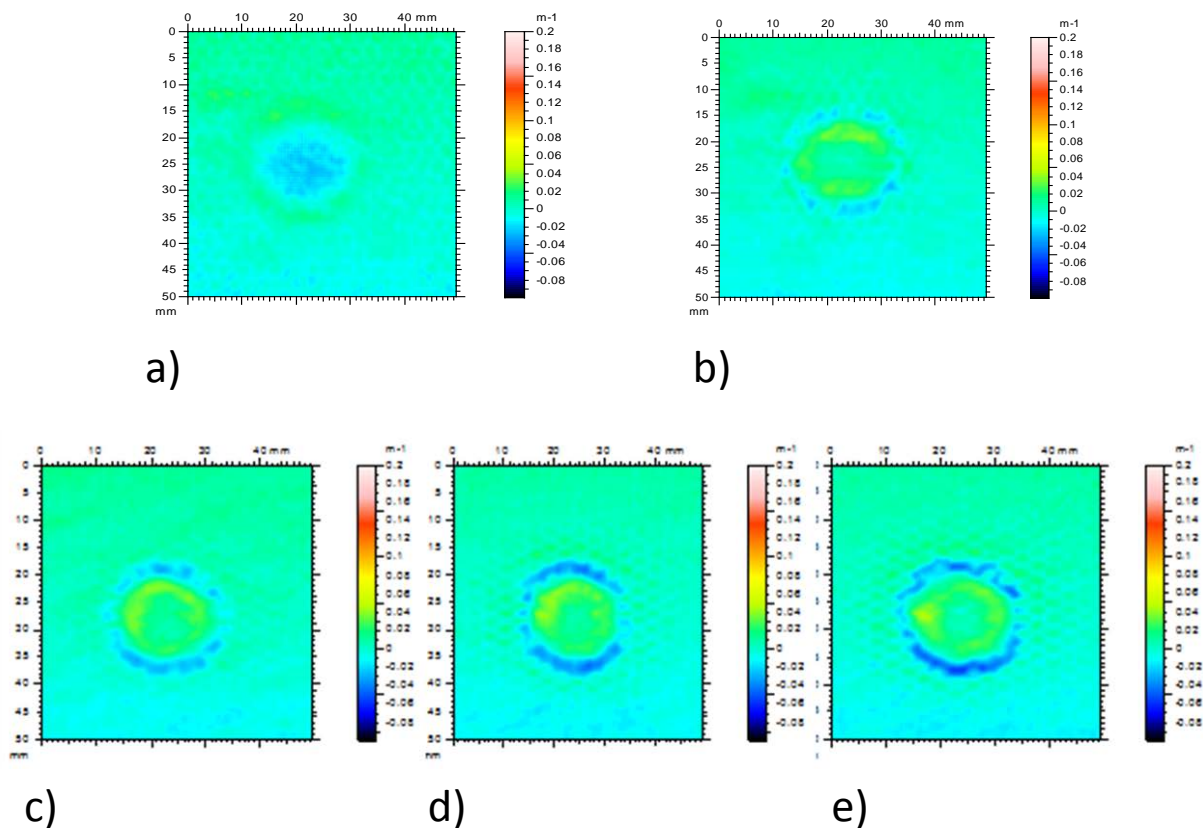


Figure 5-10: Évolution du défaut a) après le perçage b) 24 heures après l'injection c) après vieillissement à 25 °C, 0 %HR pour 1 semaine d) 3 semaines et e) 5 semaines.

La **Figure 5-11** illustre les défauts apparaissant suite à un vieillissement à 60 °C et 0 %HR. Il est possible d'observer un changement de courbure s'évère comparativement au défaut causé par l'injection (voir **Figure 5-9**). Le bord intérieur du trou devient concave et le bord extérieur du trou devient convexe. De plus, il y a une légère surpression au niveau du milieu du trou (position de l'insert) qui semble être due au décollement de la surface de la résine et la peau du panneau. Il semble aussi y avoir retrait de la résine dans les zones riches en résine ce qui rend le contour de l'insert (bord extérieur du trou) convexe dû à la rigidité de la peau. Les **Figures 5-11b et c** mettent aussi en lumière que plus le temps d'exposition est long, plus les déformations sont amplifiées. Il peut être conclu que le vieillissement en température amplifie la déformation locale visible.

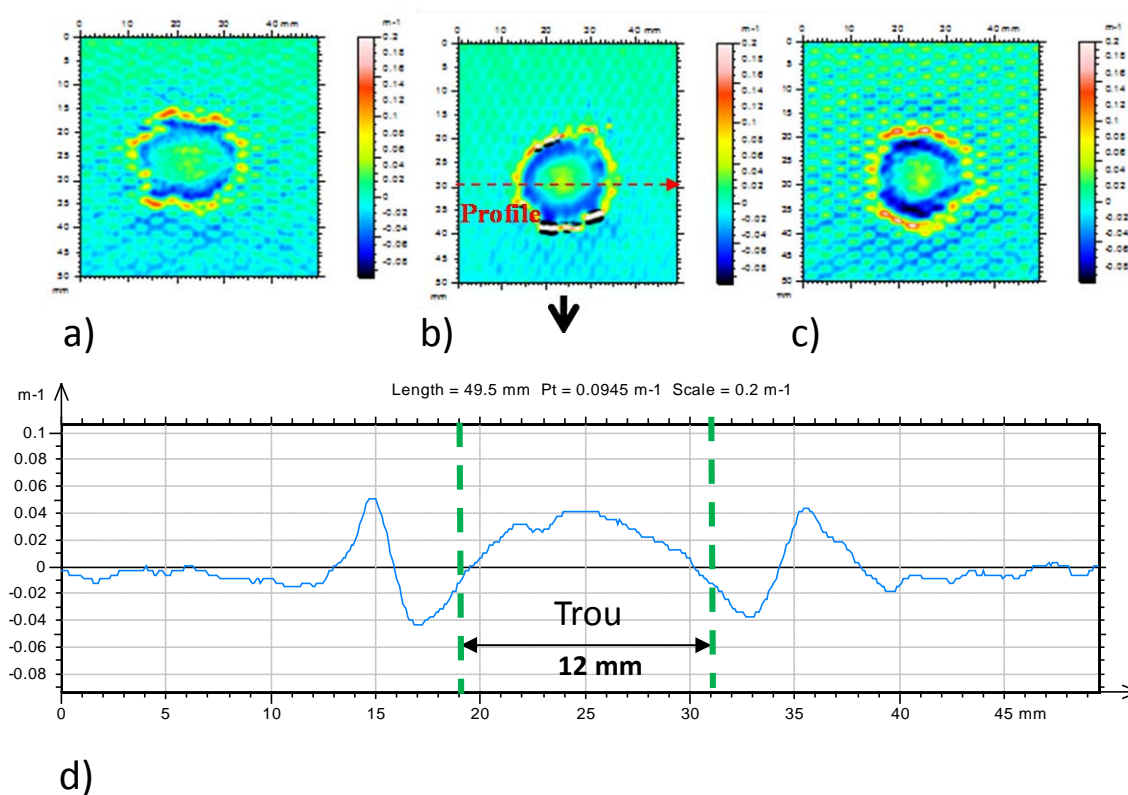


Figure 5-11: Évolution du défaut après un vieillissement à 60 °C, 0 %HR pour a) 1 semaine b) 3 semaines et c) 5 semaines d) Coupe transversale du défaut après 3 semaines.

## 5.5 Effet de l'humidité

La **Figure 5-12** illustre les défauts apparaissant suite à un vieillissement à 25 °C et 80 %HR afin de cibler l'effet de l'humidité. Il n'y a pas une différence très importante lorsqu'on compare les défauts avec ceux de la **Figure 5-10** illustrant un conditionnement à 25 °C et 0 %HR. Cependant, les déformations concaves (bleu) augmentent légèrement avec l'humidité. Cette similitude implique que l'humidité ne change pas drastiquement la polymérisation de la résine lors d'un vieillissement à température ambiante. Les déformations concaves (bleu) tendent à augmenter avec le temps.

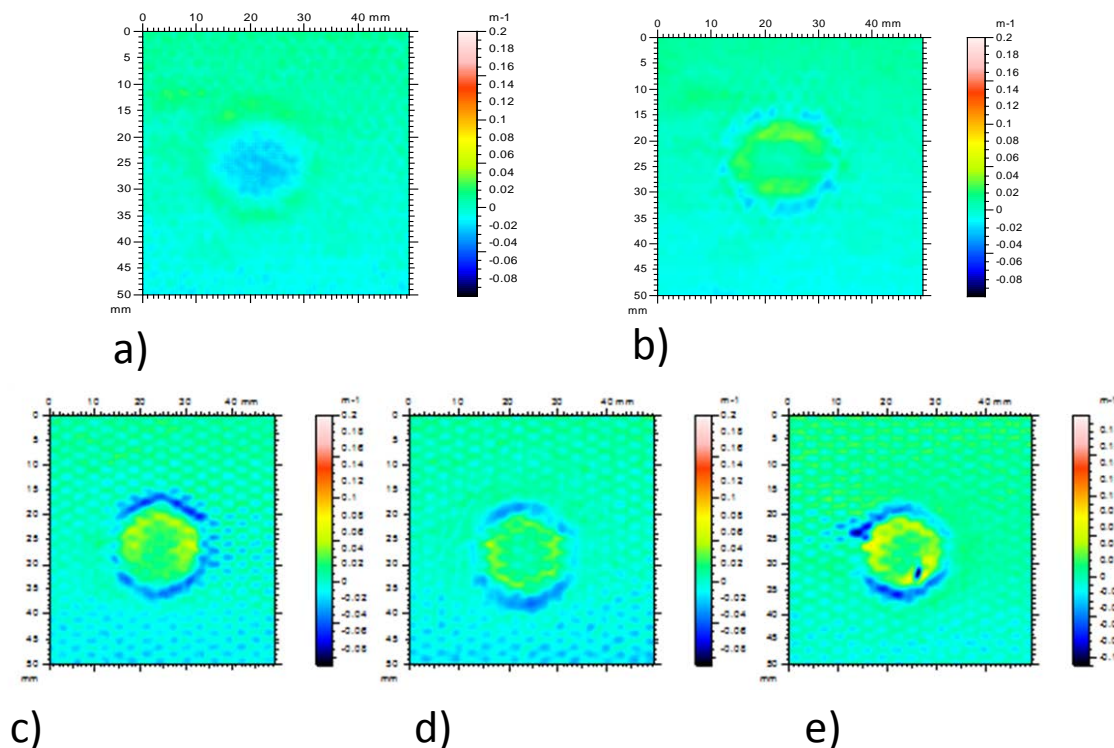


Figure 5-12: Évolution du défaut a) après le perçage b) 24 heures après l'injection c) après vieillissement à 25 °C, 80 %HR pour 1 semaine d) 3 semaines et e) 5 semaines.

## 5.6 Effet combiné

Lorsqu'on augmente la température et le degré d'humidité du vieillissement (60 °C, 80 %HR), on remarque des comportements beaucoup plus sévères. Le comportement observé est similaire à celui observé à 60 °C, 0 %HR, mais en plus drastique avec l'apparition de fissures sur toute la surface du panneau après trois semaines de conditionnement (voir **Figure 5-13b**). Les fissures sont causées par la mauvaise tenue en humidité du vernis appliqué sur les panneaux pour améliorer la mesure par déflectométrie. L'humidité a donc un effet non négligeable sur le vernis. La **Figure 5-13** montre aussi des courbures beaucoup plus prononcées et une empreinte du nid d'abeille laissée sur les peaux. Cette observation laisse croire que l'humidité, lorsqu'elle est combinée à une température de vieillissement élevée, a un effet beaucoup plus important sur le panneau et sur la polymérisation de la résine. Ce cas est extrême et peu réaliste. Par contre, il est primordial pour une meilleure compréhension du comportement des panneaux avec inserts métalliques sous l'effet de la température et de l'humidité.

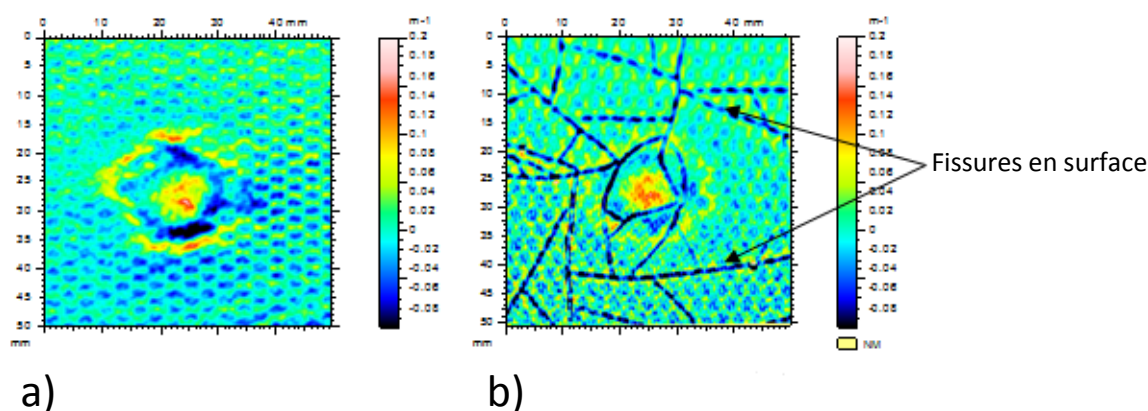


Figure 5-13: Évolution du défaut suite à un vieillissement à 60 °C, 80 %HR pour a) 1 semaine et b) 3 semaines.

## 5.7 Conclusion

Dans un premier temps, les défauts observés lors du perçage, de l'injection et du vieillissement accéléré des panneaux ont été analysés de manière qualitative. Les **Figures 5-7 à 5-13** illustrent les courbures des défauts mesurées avec l'*Ondulo*. Ces défauts peuvent également être étudiés de manière quantitative en mesurant la surface de la zone déformée et en la comparant à la surface totale de l'échantillon. Cette analyse quantitative est illustrée à la **Figure 5-14**. Le panneau original ne présente pas de défauts visibles avant l'introduction des inserts métalliques (mesure de référence). Lors du perçage, des défauts sont déjà visibles sur la peau extérieure des panneaux. Ces défauts augmentent lors de l'injection de la résine et du positionnement de l'insert métallique. Le cycle de vieillissement hygrothermique a, par la suite, un impact majeur sur la qualité de la surface et sur la taille des défauts observés. En fait, lorsque la résine est polymérisée pendant cinq semaines à 25 °C sans humidité, les défauts représentent environ 8% de la surface de l'échantillon. Si la résine est vieillie à 25 °C et 80 %HR, la taille des défauts augmente jusqu'à 25% de la surface de l'échantillon. Ce comportement est accentué lorsque la température et l'humidité augmentent, avec des défauts allant au-delà de 40% de la surface de l'échantillon.

Cette analyse des défauts permet d'illustrer l'impact du perçage, de l'injection de la résine et puis de l'historique de vieillissement de l'adhésif sur l'apparition des défauts de surface. Les mesures des courbures obtenues avec l'*Ondulo* ont permis de présenter de manière visuelle l'apparition

des défauts. L'analyse quantitative de ceux-ci a donné lieu à une comparaison entre les diverses étapes de fabrication et vieillissement de l'adhésif, mettant en lumière l'impact de la température et l'humidité relative lors de la fabrication des panneaux comportant des zones de fixation (inserts plus résine). Il est donc à noter qu'une étude plus approfondie pourra dans le futur mener à des conditions de fabrication plus adéquates afin de minimiser l'apparition de ces défauts.

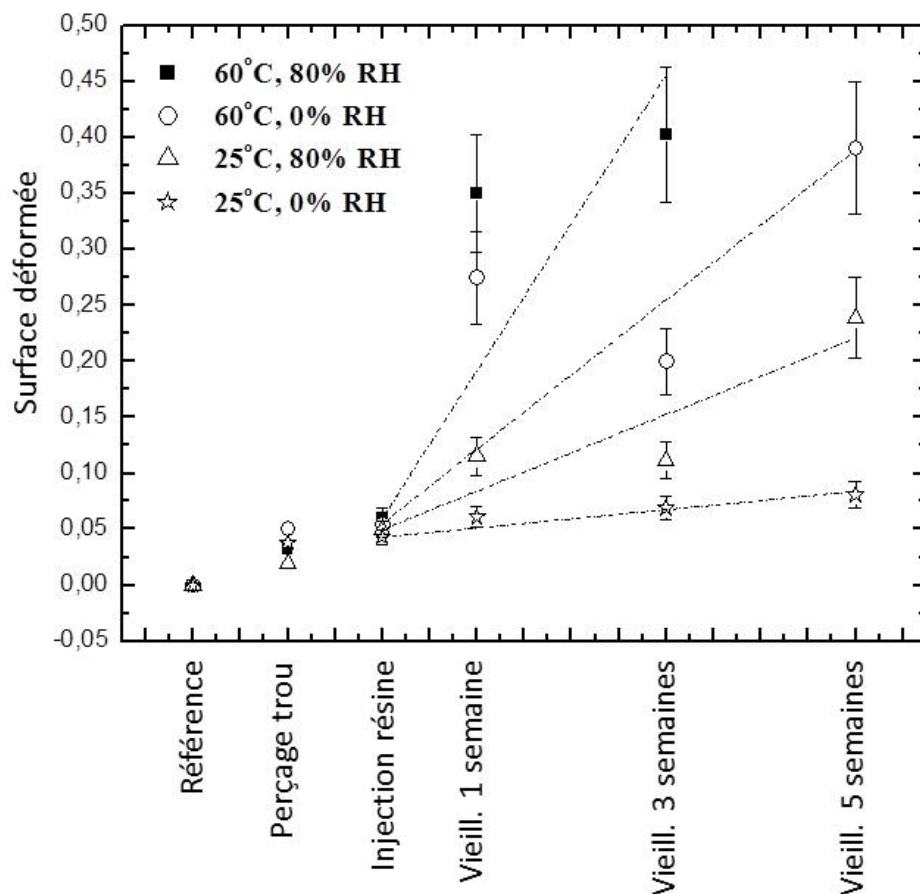


Figure 5-14 : Évolution des défauts de surface suite aux différentes étapes de fabrication et de vieillissement.

## CHAPITRE 6 DISCUSSION

Ce chapitre présente une discussion de l'ensemble des travaux effectués. Cette discussion est séparée en 3 parties. Une première discussion porte sur l'effet de l'humidité sur la polymérisation de l'adhésif. Les effets du vieillissement hygrothermique sur l'adhésif polymérisé et sur les panneaux composites sandwichs sont par la suite abordés. Le **Tableau 6-1** résume les différents effets du vieillissement sur les propriétés de l'adhésif et des panneaux composites sandwichs.

### 6.1 Discussion sur l'effet de l'humidité sur la polymérisation de la résine époxy

Les résultats obtenus lors de cette recherche montrent que l'absorption d'eau de la résine dans un environnement humide est d'environ 1,5% (voir **Figure 4-3**). Les résultats présentés dans le **Tableau 4-2** montrent également une légère tendance à la diminution de l'enthalpie résiduelle, mais cette diminution ne semble pas être significative étant donné la superposition possible des valeurs dues à l'écart-type. Dans cette étude, contrairement aux résultats de plusieurs auteurs, la polymérisation de la résine n'est pas augmentée de manière significative avec l'augmentation d'eau dans la résine. La légère augmentation du degré de polymérisation (diminution de l'enthalpie résiduelle) à de faibles pourcentages d'eau absorbés observée par Choi et Al. [31] ainsi que par Wu et Al. [30] ne peut donc pas être confirmée par les résultats obtenus lors de la présente étude.

La principale différence entre les tests réalisés dans le cadre de ce projet et la littérature se retrouve dans la façon d'inclure l'eau dans la résine. En effet, la plupart des précédentes recherches ont été exécutées en ajoutant un certain pourcentage d'eau au durcisseur ou au mélange de résine pour ensuite bien mélanger les composants. Cette façon de procéder ne reflète pas la réalité du présent projet, car la résine ne sera jamais mélangée avec l'eau directement ou en contact direct avec l'eau, mais bien avec l'air ambiant humide. Cette interaction directe avec l'eau proposée par les chercheurs précédents maximise l'effet de l'eau sur la résine et augmente le degré de polymérisation. Stark et Al. [28], lors de leurs expériences, ont exposé de la résine non-polymérisée à un pourcentage d'humidité élevé. Ils ont observé un taux de polymérisation plus élevé pour les échantillons immergés que pour ceux exposés à l'humidité. Cette affirmation permet d'appuyer le fait que le contact direct avec l'eau maximise son effet et permet

l'augmentation de la vitesse de la réaction et du degré de polymérisation. Lorsque l'eau est mélangée avec la résine, les recherches de Choi et Al. [31] et de Wu et Al. [30] ont démontrées une faible augmentation du degré de polymérisation, il est donc envisageable que l'augmentation du degré de polymérisation soit quasi inexistante en milieu humide.

Il est plausible de croire que l'apport d'eau n'est pas suffisant pour changer la polymérisation de l'adhésif utilisé dans le cadre de ce projet.

Les résultats du présent projet montrent une diminution du module d'Young avec l'augmentation d'eau dans la résine. Une diminution non négligeable des propriétés mécaniques de 20 % est observée pour une polymérisation de dix jours à 100 %HR. Le cas observé semble extrême, mais la diminution du module d'Young à un pourcentage d'humidité plus réaliste de 80 %HR est d'environ 13 %, une valeur notable pour de telles conditions. Ces résultats sont en accord avec les recherches de Chen et Al.[29] qui montraient une diminution des propriétés mécaniques avec l'augmentation d'eau absorbée par la résine. Par contre, les résultats obtenus pour les modules  $E'$  (à température ambiante) sont en désaccord avec les affirmations de Wu et Al. [30] mentionnant que l'absorption d'une petite quantité d'eau (2 % massique) fait augmenter le  $E'$  grâce au phénomène d'accélération de la réaction et que la plastification présente à de plus grandes quantités d'eau faisait diminuer  $E'$ . Les recherches présentées ici montrent une absorption d'eau faible (1,7 % massique) qui a pour effet de diminuer  $E'$  et non pas de l'augmenter. Deux possibles phénomènes peuvent être la cause de la réduction des modules d'Young et de conservation. Premièrement, l'eau absorbée par la résine peut s'insérer entre les chaînes de polymères sans toutefois s'y lier. Cet effet de plastification présente à de faibles pourcentages d'absorption d'eau (1,7 % massique) peut rendre la résine époxy plus molle et faire diminuer les propriétés mécaniques. La diminution des propriétés mécaniques peut aussi être causée par la transformation de l'eau absorbée en gaz dû à l'exotherme important de la résine. En effet, l'eau sous forme liquide ou de vapeur crée des porosités qui sont connues pour influencer significativement les propriétés mécaniques des composites.

## 6.2 Discussion sur l'effet du vieillissement hygrothermique sur une résine polymérisée ( $\alpha=0,8$ )

Les résultats concernant l'effet du vieillissement hygrothermique sur la résine polymérisée ( $\alpha=0,8$ ) montrent une augmentation de la masse d'eau absorbée avec l'augmentation de l'humidité relative. La température augmente aussi l'absorption d'humidité. Lorsque la température est élevée, les chaînes de molécules sont plus en mouvement et l'énergie d'activation de la molécule d'eau augmente. Il est donc plus facile pour l'eau de pénétrer dans les réticulations plus denses [69]. Ces résultats ont aussi été constatés par Browning[66], Mijovic et Al.[69] et Xiao et Shanahan [73].

Lorsque la résine est vieillie à température ambiante, l'absence d'humidité relative favorise l'augmentation du degré de polymérisation (87,3%) de la résine et la  $T_g$  (57,9°C) reste sensiblement la même comparativement aux données du **Tableau 4-5**. La présence d'eau à 25 °C et 0 %HR est minime, il est possible de noter une polymérisation additionnelle due au temps qui augmente le degré de polymérisation.

L'augmentation du pourcentage d'humidité relative lors du vieillissement à 25 °C augmente légèrement le degré de polymérisation de la résine comparativement à un environnement sans humidité. Par contre, la  $T_g$  ne change sensiblement pas. La présence d'eau dans la résine à 80 %HR amène donc une polymérisation supplémentaire (93,2 %). Ce phénomène a déjà été observé par Kajorncheappunngam et Al.[77] affirmant que si l'échantillon n'est pas complètement polymérisé lorsqu'il entre en contact avec l'eau, il se produit une mobilité additionnelle des chaînes qui engendre une repolymérisation, que la température soit haute ou basse. L'augmentation de la mobilité des chaînes de polymères causée par l'eau semble donc créer une polymérisation additionnelle, ce qui augmente le degré de polymérisation de la résine. Une diminution de la  $T_g$  peut aussi être causée par l'augmentation de la mobilité du système époxy-eau engendrant un effet de plastification. Cependant, étant donné qu'il y a repolymérisation (ce qui tend à augmenter  $T_g$  selon la loi de Di Benedetto) la diminution de  $T_g$  semble être minime. Dans le cas de ce projet, la  $T_g$  ne change sensiblement pas (54,2 °C).

À une température de vieillissement élevée (60 °C) et une absence d'humidité relative, le degré de polymérisation obtenu est d'environ 98,8 %. Cette augmentation est due à la température de



polymérisation proche de la  $Tg_{ultime}$ . En effet, celle-ci provoque l'augmentation du mouvement des chaînes et donc de la polymérisation. La  $Tg$  observée dans ce cas-ci est de 85,3°C. Étant donné que la  $Tg$  est fonction du degré de polymérisation, elle suit la même tendance et s'approche de la  $Tg_{ultime}$  de 87,8 °C.

C'est lors du vieillissement à 80 %HR et 60 °C qu'il est possible d'observer le plus haut degré de polymérisation de 99,3 %. Pour ce même vieillissement, la valeur obtenue de  $Tg$  est de 75,9 °C. Malgré que celle-ci soit plus élevée que la valeur initiale (avant vieillissement) d'environ 50 °C, elle est tout de même plus faible que la  $Tg$  observée à un vieillissement à 60 °C et 0 %HR. Il serait donc possible de conclure qu'une hausse de l'humidité relative du vieillissement, augmentant ainsi l'eau absorbée par la résine, peut faire diminuer la  $Tg$ . Étant donné qu'il n'y a pas de polymérisation additionnelle importante créée par l'eau (processus contrôlé par la diffusion), la diminution de  $Tg$  engendrée par la présence d'eau semble plus importante. La diminution de  $Tg$  avec l'augmentation de l'absorption d'eau par la résine a été démontrée maintes fois par plusieurs auteurs [66-68, 71, 77, 78]. Les résultats illustrés au **Tableau 4-6** permettent de montrer l'influence notable de la température sur la diminution de la  $Tg$  en relation avec l'absorption d'eau. Cette observation fut aussi examinée par Mijovic et Al. [69] et Xiao et Shanahan [73]. L'effet de la température permet de rendre les chaînes de polymères ainsi que les molécules d'eau plus mobiles permettant à celles-ci de s'immiscer dans le réseau de réticulation plus facilement en augmentant ainsi l'eau absorbée par la résine. Ce phénomène provoque l'augmentation de la plastification du polymère qui réduit la  $Tg$ .

En résumé, les résultats obtenus montrent les changements possibles que des conditions environnementales peuvent avoir sur la polymérisation des adhésifs. Une semaine seulement de conditions extrêmes permet d'engendrer des changements non négligeables dans la résine, créant ainsi une diversité de cinétiques de polymérisation possible selon l'exposition. La prédiction du comportement de ce type d'époxy devient donc très difficile.

Cependant, la baisse du module d'Young avec l'augmentation du degré de polymérisation laisse croire à la présence d'autres phénomènes pouvant expliquer les résultats obtenus. La localisation d'eau dans les microvides [74-76] peut être la cause de la diminution du module d'Young. L'absorption d'eau peut aussi entraîner la formation de vides lorsque la polymérisation suit son cours. Les vides permettent de faciliter la diffusion et l'élévation de la température permet

d'activer les molécules ce qui augmente l'entropie (le désordre). La polymérisation est donc augmentée. La présence de vides, par contre, diminue le module d'Young.

### **6.3 Discussion sur l'effet du vieillissement hygrothermique sur les panneaux sandwich**

Lors du vieillissement des panneaux sandwichs, la masse d'eau absorbée est restée sous 0,7 % massique. Cette valeur s'approche de la valeur trouvée par Shafizadeh et Al. [86] qui, après une semaine d'immersion d'une âme d'aramide dans l'eau à 60 °C, ont trouvé une absorption d'eau d'environ 0,8 % massique. La valeur plus faible obtenue dans le cadre du projet peut être expliquée par la présence des peaux qui protègent l'âme contre l'absorption excessive d'eau et le média moins extrême (environnement humide) utilisé.

La résistance ultime de cisaillement diminue d'environ 20% lorsque les panneaux sont vieillis à 60 °C et 80 %HR. La diminution de la résistance ultime de cisaillement doit cependant être interprétée en tenant compte de l'utilisation du panneau. Étant donné que les panneaux étudiés dans le cadre de ce travail sont destinés à l'ameublement intérieur d'avion, une diminution de 20 % peut être considérée comme moins critique. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Shafizadeh et Al. [86] qui ont démontrés que les propriétés mécaniques de l'âme diminuent selon la direction *W* avec l'absorption d'eau. Selon les chercheurs, cette diminution reste négligeable dans l'ensemble.

Le panneau composite à structure sandwich avec une âme en nid d'abeille en aramide utilisé dans le cadre de ce projet semble donc à première vue un matériau approprié pour la tenue en température et l'exposition à des pourcentages d'humidité élevés pour le temps d'exposition imposé. Ce résultat met donc en lumière les conclusions de Kuhbander et Al. [81] et Fogarty [82] comme quoi il est possible de choisir un matériau adéquat pour que les panneaux sandwichs puissent résister aux conditions chaudes et humides.

Tableau 6-1: Résumé des effets du vieillissement sur l'adhésif et sur les panneaux composites sandwichs.

	Adhésif				Panneaux composites sandwichs	
Vieillessement	Masse d'eau absorbée	$\alpha$	$T_g$	Propriétés mécaniques	Masse d'eau absorbée	$F_s^{ult}$
Humidité élevée seulement	↑↑	↑	↑	↓	↑↑	---
Température élevée seulement	↓	↑↑	↑↑↑	↓↓	↓	---
Humidité et température élevées	↑↑↑	↑↑↑	↑↑	↓↓↓	↑↑↑	↓

## CHAPITRE 7 DISCUSSION GLOBALE ET COMPARAISON ENTRE LES ÉTUDES

Les trois études du chapitre 4 portant sur l'influence du vieillissement sur les différents composants des zones de fixations (adhésifs, panneaux composites sandwichs et peaux composites) se voulaient complémentaires aux mesures du chapitre 5 afin d'observer les similitudes entre les formes des défauts de surface sur les panneaux échantillons et les différents phénomènes thermomécaniques observés après le vieillissement des matériaux séparément.

Le perçage affecte la rigidité de la peau en réduisant son épaisseur et créant ainsi une première déformation concave. Lors de l'injection, la pression d'injection tend à pousser la résine contre la paroi interne de la peau qui se déforme de manière convexe due à sa perte de rigidité engendrée par le perçage. Après 24 heures, la polymérisation n'est pas très avancée, mais il est possible d'observer une déformation convexe non-négligeable au niveau de la zone riche en résine. La **Figure 3-17** montre qu'après 24 heures le degré de polymérisation est d'environ 65 %. La polymérisation n'est donc pas avancée et la déformation convexe peut être due au phénomène de dilatation thermique qui a lieu pendant la réaction de polymérisation. Cette dilatation est causée par le dégagement de chaleur engendré par la polymérisation. Étant donné la faiblesse locale des peaux et la zone riche en résine, cette dernière peut facilement se dilater. Par contre, même s'il y a présence de résine sous l'insert, il bloque l'espace nécessaire pour la dilatation. Donc, ce premier changement peut être expliqué par la pression d'injection, la perte de rigidité des peaux et par la dilatation causée par la polymérisation.

Lors du conditionnement à 25 °C et 0 %HR pendant une semaine les changements au niveau du degré de polymérisation de la résine passent d'environ 80 % (voir **Tableau 4-5**) à 87,3 %. La résine époxy semble se retrouver en début de vitrification. De cette façon, la polymérisation peut être encore contrôlée par la réaction chimique et causer une certaine dilatation, mais inférieure à celle produite les premières 24 heures. Cependant, le début de vitrification peut aussi provoquer un retrait chimique diminuant par le fait même la dilatation. La vitrification n'est donc pas assez avancée pour que l'effet de retrait soit plus grand que la dilatation thermique. Ce phénomène semble expliquer la légère augmentation du défaut après le vieillissement (voir **Figure 5-10**). De plus, une plus longue période de temps d'exposition induit une augmentation lente du défaut (voir **Figure 5-10d et e**).

Le même phénomène se produit lorsqu'un panneau échantillon est exposé à 25 °C et 80 %HR. Par contre, dans ce cas-ci la sévérité du défaut est plus considérable. En effet, étant donné le haut degré de polymérisation (supérieur à 90 %), le retrait observé peut être plus important. La présence d'eau dans la résine peut aussi engendrer un gonflement [95] ou un décollement de la résine et de la peau du panneau sandwich et ainsi contre balancer l'effet du retrait. Ce phénomène combiné ne fait donc qu'augmenter le défaut (voir **Figure 5-12**).

L'effet de la température sur les défauts est présent lorsque le panneau est exposé à 60 °C, 0 %HR. La température élevée permet d'avoir une polymérisation très élevée au bout d'une semaine (98,8 %) (voir **Tableau 4-6**). Le retrait de la résine est donc bien enclenché comme il est possible de voir sur la forme des défauts à la **Figure 5-11**. L'endroit où il y a une zone riche en résine présente un fort changement de courbure comparativement à un défaut non vieilli. Il y a une transformation de la région qui était convexe au départ vers un défaut concave qui semble être causé par le retrait. Les déformations inverses en périphérie et sous l'insert pourraient être dues à la flexibilité de la peau.

L'effet de 80 %HR combiné à la température de 60 °C apporte les mêmes genres de déformation qu'un vieillissement à 60 °C et 0 %HR. Par contre, les défauts sont beaucoup plus sévères. Les empreintes du nid d'abeille peuvent être causées par l'absorption d'eau qui le fait légèrement gonfler. En effet, les résultats de cette étude ont montré que le panneau sandwich absorbait environ 0,7 % massique d'eau après une semaine, ce qui pourrait être suffisant pour déformer le panneau avec une empreinte du nid d'abeille. Par contre, les panneaux échantillons testés en chambre n'étaient pas protégés sur les côtés contrairement aux panneaux sandwichs testés au chapitre 4. Cela expliquerait la prise de masse d'eau excessive causant une empreinte importante du nid d'abeille. À un vieillissement de 60 °C et 80 %HR, il est possible d'obtenir un degré de polymérisation élevé ce qui engendrerait un retrait encore plus sévère surpassant le gonflement de la résine ou le décollement de la peau et de la résine causé par l'absorption de l'eau.

Il semble donc que l'aspect chimique de la résine est l'une des causes des défauts de surface observés lorsqu'on observe les degrés de polymérisation selon chaque conditionnement. La dilatation et le retrait sont des phénomènes typiques d'une résine époxy ce qui pose un problème étant donné la présence de la résine dans un assemblage. Ces phénomènes sont régis par le conditionnement imposé, car la polymérisation diffère selon le type de vieillissement. Donc, les

phénomènes de dilatation et de retrait seront présents sous différentes formes de sévérité selon le degré de polymérisation atteint.

Les changements de courbure des défauts semblent être dictés par les phénomènes combinés d'expansion et de retrait. Par ailleurs, ces deux phénomènes sont contrôlés par le temps d'exposition, l'humidité relative et la température. Selon les conditions subies par un avion, les deux phénomènes se produiront. Cependant, lors d'un conditionnement à 25 °C et 0 %HR pendant cinq semaines, il est possible de dénoter uniquement une expansion de la résine puisque la réaction de polymérisation est plus lente à température ambiante. En augmentant le temps d'exposition, il serait prévisible de voir l'apparition d'un défaut concave dû au retrait en fin de polymérisation. Tandis qu'à un vieillissement à 60 °C et 80 %HR pendant une semaine, la présence d'eau dans la résine et la température élevée augmente le degré de polymérisation ce qui cause des défauts concaves dus au phénomène de retrait déjà établi. Le conditionnement (humidité, température et temps) semble donc dicter la forme des défauts en contrôlant l'avancement de la réaction.

## PERSPECTIVES ET RECOMMANDATIONS

- Les bords des panneaux échantillons de vrons dor énavant être sellés afin d'éviter l'infiltration d'eau par les côtés. En industrie, les côtés sont sellés afin de réduire les effets de bord. Les défauts observés sur le panneau échantillons (empreinte ni d'abeille) devraient, de cette manière, être évités.
- Lors de l'observation des défauts par déflectométrie, un paramètre qui semblait être banal au début s'est avéré être finalement très déterminant dans l'apparition de défauts. Le perçage de trou endommage le côté intérieur de la peau et en réduit l'épaisseur la rendant plus flexible. Elle est donc plus sujette à suivre les courbes imposées par les changements de dimensions de la résine. Il serait alors intéressant d'évaluer la forme des défauts sans endommager la peau.
- Les conditions extrêmes ont été imposées aux panneaux afin de connaître les limites de l'assemblage et de ces composants. Suite aux résultats obtenus et à l'évidence de l'influence du conditionnement, des tests supplémentaires à des températures ambiantes sont à prévoir.
- Les cycles hygrothermiques subis par un avion sont aussi différents les uns que les autres. Il serait intéressant de faire subir un cycle hygrothermique avec des valeurs de couples température et humidité relative dont les effets sont connus sur l'apparition des défauts et de voir s'il est possible de prévoir la forme finale des défauts avec les résultats connus. Cela permettrait l'évaluation de la gravité des défauts pour les avions déjà en service selon leur fiche de vol.
- La vitesse de polymérisation selon les différentes conditions d'humidité n'a pu être déterminée étant donné la méthodologie utilisée et les instruments de caractérisation disponibles. Il serait intéressant de penser à un moyen d'inclure un système de mesure de réactivité de la résine (comme un capteur conducteur de flux de chaleur *Thermoflux* [96]) dans les chambres de vieillissement afin de faire l'acquisition de la vitesse de polymérisation.
- Le vieillissement a une influence notable sur la polymérisation de la résine époxy, les étapes de fabrication de l'ameublement seraient peut-être à revoir pour éviter d'appliquer

un plaqué ou d'assembler le meuble avant l'apparition des défauts. Il est plus facile de corriger un défaut lors des premières étapes de fabrication. Le changement de la résine époxy serait aussi une alternative à considérer.

- Les meubles d'intérieurs d'avions sont recouverts d'un plaqué de bois. Celui-ci, reconnu pour absorber l'humidité [97], pourrait compliquer le mécanisme d'absorption et pourrait influencer la forme ou la gravité des défauts. Il serait donc intéressant de refaire une série de panneaux éch antillon selon la même procédure établie dans ce mémoire et selon les mêmes vieillissements environnementaux en rajoutant le plaqué de bois afin de bien voir son influence.
- Il serait aussi intéressant d'ajouter un aspect numérique au projet. Cela permettrait de prédire l'apparition de défauts en utilisant les différentes données recueillies dans le cadre de ce présent travail de maîtrise. De plus, un maillage en éléments finis de l'assemblage permettrait de prédire la déformation de surface et de comparer ces résultats avec ceux obtenus par les mesures en déflectométrie dans ce projet.
- Finalement, la géométrie des inserts serait à revoir puisqu'elle crée une zone riche en résine qui semble causer des défauts de surface. La profondeur des trous peut aussi être revue dans la même optique. Cependant, une étude des risques et des impacts d'un tel changement en industrie doit accompagner cette recommandation.



## TRANSFERT DE TECHNOLOGIE

Ce travail effectué dans un cadre industriel met en lumière l'importance du choix des procédés et des matériaux lors de la fabrication de ces structures composites. Malgré l'influence de l'humidité combinée avec de hautes températures, plusieurs phénomènes peuvent être responsables de l'apparition des défauts de surface. Il a été démontré que le mélange de la résine est inadéquat et résulte en un gradient de degré de polymérisation dans les cartouches selon le temps de mélange imposé et selon la taille de cartouche. Le système de mélange serait un élément à revoir puisqu'il est à la base de la fabrication. Les résines époxy qui polymérisent à température ambiante nécessitent souvent une post-cuisson pour qu'elles atteignent un degré de polymérisation adéquat. L'absence de post-cuisson fait en sorte que lors du placage ou du vernissage des structures, la résine n'est probablement pas complètement polymérisée et les phénomènes thermiques et chimiques ne sont pas terminés augmentant ainsi le risque de défauts. La polymérisation de la résine semble très influencée par les conditions hygrothermiques, il serait bon de penser à une nouvelle formulation un peu plus perméable aux conditions environnementales et possédant une  $T_g$  plus grande afin d'éviter qu'elle avoisine les conditions d'utilisations.

## CONCLUSION

L'objectif du présent projet a été divisé en trois parties :

- l'étude des matériaux formant les zones de fixation;
- l'étude de l'influence de l'humidité et de la température sur les différents matériaux;
- et finalement l'influence de l'humidité et de la température sur des panneaux échantillons comportant des zones de fixations.

Tout d'abord, la caractérisation des résines époxy utilisées en usine a permis de mieux comprendre leurs comportements thermiques, rhéologiques et mécaniques. Des différences ont été soulevées entre les deux résines utilisées pour une même application, notamment au niveau de leurs modules d'Young. De plus, les deux adhésifs ont atteint un degré de polymérisation faible et possédaient des températures de transitions vitreuses basses lorsqu'ils ont été polymérisés à température ambiante. Un plateau de polymérisation a été atteint après deux jours et n'a pas augmenté significativement après plusieurs jours. Ce qui rendait les adhésifs plus susceptibles à des changements au niveau de leurs propriétés mécaniques et de leur polymérisation, lorsqu'exposés à des conditions hygrothermiques. Les tests effectués sur les panneaux sandwichs ont permis de valider la méthodologie en les comparant aux données de l'industrie.

Ensuite, l'étude de l'influence de l'humidité sur les différents matériaux a permis d'étudier la résine époxy selon deux méthodologies différentes. L'enthalpie résiduelle ne semblait pas affectée par la polymérisation de la résine dans un milieu humide. Par contre, le module d'Young a diminué avec l'augmentation d'eau dans la résine soit par la présence de bulles ou par la présence d'eau logée dans les microvides. Pour les résines polymérisées ( $\alpha=0,8$ ) vieillies en environnement humide, l'augmentation du pourcentage d'humidité relative a augmenté la quantité d'eau absorbée par la résine. La hausse de la température a accentué la masse d'eau dans la résine sans pour autant dépasser 2 % massique. Cette présence d'eau semblait activer une deuxième polymérisation causée par la mobilité des chaînes. Par contre, l'augmentation d'eau dans la résine tendait à diminuer la  $T_g$ . Il y avait, semble-t-il, la présence de deux phénomènes opposés qui ont un impact réel sur la polymérisation de la résine. Les panneaux sandwichs vieillies ont absorbé une masse très faible d'eau et leurs propriétés mécaniques n'ont pas été affectées de manière significative. La résistance ultime en cisaillement de l'âme dans la direction  $W$  des

panneaux composites sandwichs a diminuée d'environ 20 % lorsque les panneaux ont été vieillies à 60 °C et à 80 %HR. Les panneaux étudiés dans le cadre de ce travail sont destinés à l'ameublement d'intérieur d'avion, une diminution de 20 % peut donc être considérée comme moins critique.

Finalement, la troisième étude était l'influence des conditions environnementales sur une structure combinant les différents matériaux. Des panneaux échantillons comprenant des zones de fixations (insert et résine) ont été fabriqués en usine selon une méthodologie et un ordre de fabrication précis. Par la suite, les échantillons ont subi un vieillissement accéléré. À l'aide de la déflectométrie, les variations locales de courbures avec les conditions de vieillissements ont été observées. Les défauts observés par déflectométrie sur les panneaux échantillons après différents vieillissements ont mis en lumière la corrélation entre les différents phénomènes de dilatation et de retrait causés par la polymérisation de la résine et la forme des défauts. Selon l'avancement de la réaction, les différents phénomènes semblaient causer des défauts convexes (dilatation) ou concaves (retrait). Étant donné l'influence du vieillissement sur la polymérisation, ce dernier devient un élément très important à contrôler afin d'éviter l'apparition des défauts.

Les différentes études effectuées lors de ce projet de maîtrise ont donc permis de répondre à la question de recherche élaborée au début de ce mémoire. Puisqu'il a été possible d'identifier les phénomènes chimiques et hygrothermiques donnant lieu à l'apparition de défauts de surface. De plus, les analyses en déflectométrie ont permis de quantifier l'effet de ces phénomènes.

De manière générale, ce projet est un premier pas vers une meilleure compréhension de l'apparition des défauts de surface. De plus, les travaux futurs de vieillissement pourront bénéficier des résultats tirés de ce projet, ainsi que des recommandations formulées.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Connor and M. M. Chadwick, "Characterization of absorbed water in aramid fibre by nuclear magnetic resonance," *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 3871-3877, 1996.
- [2] V. Bellenger, J. Verdu, and E. Morel, "STRUCTURE-PROPERTIES RELATIONSHIPS FOR DE NSELY C ROSS-LINKED E POXIDE AM INE S YSTEMS B ASED O N EPOXIDE OR AMINE MIXTURES .2. WATER-ABSORPTION AND D IFFUSION," *Journal of Materials Science*, vol. 24, pp. 63-68, Jan 1989.
- [3] D. Z enkert and N . I . F und, *The Handbook of Sandwich Construction: E ngineering Materials Advisory Services*, 1997.
- [4] K. Lingaiah and B. G. Suryanarayana, "STRENGTH AND STIFFNESS OF SANDWICH BEAMS IN BENDING," *Experimental Mechanics*, vol. 31, pp. 1-7, Mar 1991.
- [5] M. Sola, "Caracterisation de materiaux composites a structure sandwich comportant des modifications," M .Sc.A. M R82732, a u s ein du C CHP da ns l e dé partement de g énie mécanique, Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Canada, 2011.
- [6] N. K. Naik, G. N. Rao, U. Agarwal, K. A. Raju, S. A. Pottigar, and V. Suresh, "Sandwich Structures with Composite Inserts: Experimental Studies," *Polymer Composites*, vol. 30, pp. 639-648, May 2009.
- [7] C. Burchardt, "Fatigue of s andwich s tructures with i nserts," *Composite Structures*, vol. 40, pp. 201-211, 1998.
- [8] S. He imbs a nd M . P ein, "Failure b ehaviour of h oneycomb s andwich corner j oints a nd inserts," *Composite Structures*, vol. 89, pp. 575-588, 2009.
- [9] M. J. Troughton, *Handbook of Plastics Joining: William Andrew*, 2009.
- [10] D. W . v. K revelen and K. t. Nijenhuis, *Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions (4th, Completely Revised Edition)*: Elsevier, 2009.
- [11] C. Li, K . P otter, M . R . W isnom, a nd G . S tringer, "In-situ measurement o f c hemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 55-64, 2004.

- [12] H. Yu, S. G. Mahalkar, and E. H. Wong, " Cure shrinkage measurement of nonconductive adhesives by means of a thermomechanical analyzer," *Journal of Electronic Materials*, vol. 34, pp. 1177-1182, 2005/08/01 2005.
- [13] K. F. Schoch Jr, P. A. Panackal, and P. P. Frank, " Real-time measurement of resin shrinkage during cure," *Thermochimica Acta*, vol. 417, pp. 115-118, 2004.
- [14] Y. Eom, L. Boogh, V. Michaud, P. Sunderland, and J.-A. Manson, "Stress-initiated void formation during cure of a three-dimensionally constrained thermoset resin," *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, pp. 492-503, 2001.
- [15] L. Khoun and P. Hubert, "Cure shrinkage characterization of an epoxy resin system by two in situ measurement methods," *Polymer Composites*, vol. 31, pp. 1603-1610, 2010.
- [16] M. Haider, P. Hubert, and L. Lessard, "Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, pp. 994-1009, 2007.
- [17] E. Ruiz, C. Billotte, F. Morin Bernard, F. Carra, and H. Baurier., "Chemical Shrinkage and Thermomechanical Characterization of an Epoxy Resin During Cure by a Novel In Situ Measurement Method," in *18TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPOSITE MATERIALS (ICCM18)*, Korea, 2011.
- [18] M. R. Kamal and S. Sourour, "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure," *Polymer Engineering & Science*, vol. 13, pp. 59-64, 1973.
- [19] J. L. Bailleul, D. Delaunay, and Y. Jarry, "Determination of temperature variable properties of composite materials: Methodology and experimental results," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 15, pp. 479-496, 1996.
- [20] C. C. Riccardi, J. Dupuy, and R. J. J. Williams, "A simple model to explain the complex kinetic behavior of epoxy/anhydride systems," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 37, pp. 2799-2805, Oct 1999.
- [21] M. R. Kamal, " Thermoset characterization for moldability analysis," *Polymer Engineering & Science*, vol. 14, pp. 231-239, 1974.

- [22] E. Ruiz and C. B. Illotte, "Predicting the cure of thermosetting polymers: The isoconversion map," *Polymer Composites*, vol. 30, pp. 1450-1457, 2009.
- [23] A. A. Skordos and I. K. Partridge, "Cure kinetics modeling of epoxy resins using a non-parametric numerical procedure," *Polymer Engineering & Science*, vol. 41, pp. 793-805, 2001.
- [24] E. Ruiz, "De la caracterisation des materiaux et simulation du procede a l'optimisation de la fabrication de composites par injection sur renfort," Ph.D. N Q89235, Ecole Polytechnique, Montreal (Canada), Canada, 2004.
- [25] C. D. Rudd, A. C. Long, K. N. Kendall, and C. Mangin, "Liquid Moulding Technologies - Resin Transfer Moulding, Structural Reaction Injection Moulding and Related Processing Techniques," ed: Woodhead Publishing.
- [26] E. Ruiz and F. Trochu, "Thermomechanical properties during cure of glass-polyester RTM composites: Elastic and viscoelastic modeling," *Journal of Composite Materials*, vol. 39, pp. 881-916, 2005.
- [27] S. V. Hoa, *Principles of the Manufacturing of Composite Materials*. Lancaster, PA: DEStech Publications, 2009.
- [28] E. B. Stark, A. M. Ibrahim, T. E. Munns, and J. C. Seferis, "Moisture effects during cure of high-performance epoxy matrices," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, pp. 1717-1731, 1985.
- [29] J. Chen, T. Nakamura, K. Aoki, Y. Aoki, and T. Utsunomiya, "Curing of epoxy resin contaminated with water," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, pp. 214-220, 2001.
- [30] L. Wu, S. V. Hoa, and M.-T. Ton-That, "Effects of water on the curing and properties of epoxy adhesive used for bonding FRP composite sheet to concrete," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, pp. 2261-2268, 2004.
- [31] S. Choi, A. P. Janisse, C. Liu, and E. P. Douglas, "Effect of water addition on the cure kinetics of an epoxy-amine thermoset," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, pp. 4650-4659, 2011.

- [32] Y. A. Cengel and M. A. Boles, *Thermodynamics: An Engineering Approach*: McGraw-Hill Higher Education, 2008.
- [33] E. Ruiz, F. Waffo, J. Owens, C. Billotte, and F. Trochu., "Modeling of Resin Cure Kinetics for Molding Cycle Optimization," presented at the Flow Processes in Composite Materials (FPCM-8) Int. Conf, France, 2006.
- [34] F. Trochu, E. Ruiz, V. Achim, and S. Soukane, "Advanced numerical simulation of liquid composite molding for process analysis and optimization," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 890-902, 2006.
- [35] M. Henne, C. Breyer, M. Niedermeier, and P. Ermanni, "A new kinetic and viscosity model for liquid composite molding simulations in an industrial environment," *Polymer Composites*, vol. 25, pp. 255-269, 2004.
- [36] M. Ivankovic, L. Incarnato, J. M. Kenny, and L. Nicolais, "Curing kinetics and chemorheology of epoxy/anhydride system," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, pp. 3012-3019, 2003.
- [37] E. Ruiz and F. Trochu, "Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts," *Composites Part A (Applied Science and Manufacturing)*, vol. 36, pp. 806-26, 2005.
- [38] P. C. Painter and M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science* vol. 299: Technomic Lancaster, PA, 1997.
- [39] L. E. Nielsen, "Cross-Linking—Effect on Physical Properties of Polymers," *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 3, pp. 69-103, 1969/01/01 1969.
- [40] J. P. Pascault and R. J. Williams, "Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 28, pp. 85-95, 1990.
- [41] I. Ortega, C. Billotte, and E. Ruiz., "Thermo-Mechanical and Rheological Characterization of Various Epoxy-Based Nanocomposites for High Performance Composites," presented at the 4th International Symposium on Polymer Nanocomposites Science and Technology, Montreal, Quebec, 2007.

- [42] I. Ortega, "Fabrication et caractérisation de nanocomposites à matrice époxy," M.Sc.A, au sein du CCHP dans le département de génie mécanique, Ecole Polytechnique de Montréal, 2008.
- [43] F. Bensadoun, "DÉVELOPPEMENT ET CARACTÉRISATION D'UN PROCÉDÉ DE FABRICATION DE COMPOSITES ET BIOCOSITES À BASE DE NANOPARTICULES D'ARGILE ET DE RÉSINE POLYESTER INSATURÉE DESTINÉS À L'INDUSTRIE DU TRANSPORT," M. Sc. A, au sein du CCHP dans le département de génie mécanique, Ecole Polytechnique de Montréal, 2011.
- [44] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, *The theory of rate processes: the kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*: McGraw-Hill Book Company, inc., 1941.
- [45] J. M. Castro, C. W. Macosko, and S. J. Perry, "VISCOSITY CHANGES DURING URETHANE POLYMERIZATION WITH PHASE SEPARATION," *Polymer Communications (Guildford, England)*, vol. 25, pp. 82-87, 1984.
- [46] K. C. Cheng, W. Y. Chiu, K. H. Hsieh, and C. C. M. Ma, "Chemorheology of epoxy resin," *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 887-893, 1994.
- [47] K. Dae Su and K. S. Sung Chul, "Rubber modified epoxy resin. I: Cure kinetics and chemorheology," *Polymer Engineering and Science*, vol. 34, pp. 625-625, 1994.
- [48] A. B. Spoelstra, G. W. M. Peters, and H. E. H. Meijer, "Chemorheology of a highly filled epoxy compound," *Polymer Engineering and Science*, vol. 36, pp. 2153-2153, 1996.
- [49] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 3701-3707, 1955.
- [50] M. B. Roller, "RHEOLOGY OF CURING THERMOSETS: A REVIEW," *Polymer Engineering and Science*, vol. 26, pp. 432-440, 1986.
- [51] J. Mijovic and C. H. Lee, "MODELING OF CHEMORHEOLOGY OF THERMOSET CURE BY MODIFIED WLF EQUATION," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 37, pp. 889-900, Jan 1989.



- [52] J. M. Castro and C. W. Macosko, "KINETICS AND RHEOLOGY OF TYPICAL POLYURETHANE REACTION INJECTION MOLDING SYSTEMS," *Society of Plastics Engineers (Technical Papers)*, pp. 434-438, 1980.
- [53] A. M. Stolin, A. G. Merzhanov, and A. Y. Malkin, "NON-ISOTHERMAL PHENOMENA IN POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE: A REVIEW - 2. NON-ISOTHERMAL PHENOMENA IN POLYMER DEFORMATION," *Polymer Engineering and Science*, vol. 19, pp. 1074-1080, 1979.
- [54] R. Shanku, J. G. Vaughan, and J. A. Roux, "Rheological characteristics and cure kinetics of EPON 862/W epoxy used in pultrusion," *Advances in Polymer Technology*, vol. 16, pp. 297-311, Win 1997.
- [55] J. M. Kenny and M. Opalicki, "INFLUENCE OF THE CHEMORHEOLOGY OF TOUGHENED EPOXY MATRICES ON THE PROCESSING BEHAVIOR OF HIGH-PERFORMANCE COMPOSITES," *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia*, vol. 68, pp. 41-56, Apr 1993.
- [56] W. Ostwald, "Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I," *Colloid & Polymer Science*, vol. 36, pp. 99-117, 1925.
- [57] W. P. Cox and E. H. Merz, "Correlation of dynamic and steady flow viscosities," *Journal of Polymer Science*, vol. 28, pp. 619-622, 1958.
- [58] CCHP. *Analyseurs thermomécaniques dynamiques*. Available: <http://cchp.meca.polymtl.ca/laboratoires-LM2C--appareils.html>
- [59] J. P. Bailon and J. M. Drolot, *Des Matériaux*: Presses Internationales Polytechnique, 2000.
- [60] C. Chassanieux and S. Pascual, *L'indispensable en Polymères*: Bréal, 2008.
- [61] K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, and S. A. Frossman, "Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, pp. 3477 - 3485, Dec 2001.

- [62] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, "Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation," *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, vol. 35, pp. 2659-2670, Nov 1997.
- [63] M. E. Tuttle, "Moisture ingress in honeycomb sandwich composites due to exposure to humidity," 2010.
- [64] E. G. Wolff, H. Chen, and D. J. Oakes, "Moisture expansion of honeycomb sandwich panels," in *Materials-the Star at Center Stage*. vol. 30, ed Covina: Soc Advancement Material & Process Engineering, 1998, pp. 105-116.
- [65] J. VERDU, *Action de L'eau Sur les Plastiques*: Ed. Techniques Ingénieur.
- [66] C. E. Browning, "The mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments," *Polymer Engineering & Science*, vol. 18, pp. 16-24, 1978.
- [67] E. L. McKague, J. D. Reynolds, and J. E. Halkias, "Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 22, pp. 1643-1654, 1978.
- [68] P. Johncock and G. F. Tudgey, "Epoxy systems with improved water resistance, and the non-fickian behaviour of epoxy systems during water ageing," *British Polymer Journal*, vol. 15, pp. 14-18, 1983.
- [69] J. Mijovic and S. A. Weinstein, "MOISTURE DIFFUSION INTO A GRAPHITE-EPOXY COMPOSITE," *Polymer communications Guildford*, vol. 26, pp. 237-239, 1985.
- [70] H. M. H and, C. O. Arah, D. K. McNamara, and M. F. Mecklenburg, "Effects of environmental exposure on adhesively bonded joints," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 11, pp. 15-23, 1991.
- [71] B. De'Nève and M. E. R. Shanahan, "Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra," *Polymer*, vol. 34, pp. 5099-5105, 1993.
- [72] W. K. Loh, A. D. C rocombe, M. M. Abdel Wahab, and I. A. Ashcroft, "Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened

- epoxy adhesive," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 1-12, 2005.
- [73] G. Z. Xiao and M. E. R. Shanahan, "Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, pp. 363-369, 1998.
- [74] P. Musto, G. Ragosta, and L. Mascia, "Vibrational Spectroscopy Evidence for the Dual Nature of Water Sorbed into Epoxy Resins," *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1331-1341, 2000.
- [75] M. Liu, P. Wu, Y. Ding, G. Chen, and S. Li, "Two-Dimensional (2D) ATR-FTIR Spectroscopic Study on Water Diffusion in Cured Epoxy Resins," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 5500-5507, 2002/07/01 2002.
- [76] P. Musto, G. Ragosta, G. Scarinzi, and L. Mascia, "Probing the molecular interactions in the diffusion of water through epoxy and epoxy-bismaleimide networks," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 40, pp. 922-938, 2002.
- [77] S. K. Ajorncheappunngam, R. K. Gupta, and H. V. S. GangaRao, "Effect of Aging Environment on Degradation of Glass-Reinforced Epoxy," *Journal of Composites for Construction*, vol. 6, p. 61, 2002.
- [78] F. X. Perrin, M. H. Nguyen, and J. L. Vernet, "Water transport in epoxy-aliphatic amine networks – Influence of curing cycles," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 1524-1534, 2009.
- [79] S. Choi and E. P. Douglas, "Complex hygrothermal effects on the glass transition of an epoxy-amine thermoset," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 2, pp. 934-941, 2010.
- [80] F. Lapique and K. Redford, "Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 22, pp. 337-346, 2002.
- [81] R. Kuhbander, D. Mikelson, and T. Bitzer, "Long-term tropic environmental exposure of rigid wall honeycomb sandwich panels," in *35th International SAMPE Symposium and*

- Exhibition - Advanced Materials: the Challenge for the Next Decade. Part 2, April 2, 1990 - April 5, 1990, Anaheim, CA, USA, 1990, pp. 2112-2126.*
- [82] J. Fogarty, "Honeycomb Core and the Myths of Moisture Ingression," *Applied Composite Materials*, vol. 17, pp. 293-307, 2010.
  - [83] D. Cise and R. Lakes, "Moisture ingression in honeycomb core sandwich panels," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 6, pp. 732-736, 1997.
  - [84] H. S. Choi and Y. H. Jang, "Bondline strength evaluation of cocure/precured honeycomb sandwich structures under aircraft hygro and repair environments," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, pp. 1138-1147, 2010.
  - [85] M. E. Tuttle, "Moisture ingression in honeycomb sandwich composites due to exposure to humidity," in *SAMPE 2010 Conference and Exhibition "New Materials and Processes for a New Economy", May 17, 2010 - May 20, 2010, Seattle, WA, United states, 2010*, p. Seattle and Eastern Canada SAMPE Chapters.
  - [86] J. E. Shafizadeh and J. C. Seferis, "Effects of long time water exposure on the durability of honeycomb cores," *International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings)*, vol. 45, pp. 380-388, 2000.
  - [87] Y. Surrel, "La technique de la grille pour la mesure des champs de déplacements et ses applications," *Photomécanique*, pp. 193-216, 2004.
  - [88] Y. Surrel, "Les techniques optiques de mesure de champ: essai de classification," *Photomécanique*, pp. 11-42, 2004.
  - [89] Y. Surrel, "Contrôle de défauts d'aspect et de qualité de surface- La solution par la déflectométrie," *Contrôles-Essais-Mesures*, pp. 11-14, 2006.
  - [90] Thermotron. *SE-Series Environmental Test Chambers*. Available: <http://www.thermotron.com/product/temperature-humidity/se-series>
  - [91] Triton-technology. *What is dynamic mechanical analysis, DMA?* Available: [http://www.triton-technology.co.uk/ttinf\\_WhatIsDMA\\_220110.php](http://www.triton-technology.co.uk/ttinf_WhatIsDMA_220110.php)
  - [92] TechLab. *Contrôle de qualité de surface*. Available: <http://www.techlab.fr/htm/ondulo.htm>

- [93] Visuol-Technologies. (2006). *QualiSurf: Solution R&D pour les applications Class A*. Available: <http://www.visuol.com/173-173-fr-Produits-Ondulo.html>
- [94] 3M. *Industrial Adhesives & Tapes*. A available: [http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en\\_US/Adhesives/Tapes/Products/~3M-All-Weather-Flashing-Tape-8067-Tan-6-in-x-75-ft-Slit-Liner-8-per-case?N=4294703098+5000130&Nr=AND\(hrcy\\_id%3AWT2WRVZQ39gs\\_W6L2X73KQT\\_N2RL3FHWVK\\_GPD0K8BC31gv\)&rt=d](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Adhesives/Tapes/Products/~3M-All-Weather-Flashing-Tape-8067-Tan-6-in-x-75-ft-Slit-Liner-8-per-case?N=4294703098+5000130&Nr=AND(hrcy_id%3AWT2WRVZQ39gs_W6L2X73KQT_N2RL3FHWVK_GPD0K8BC31gv)&rt=d)
- [95] M. J. A damson, " Thermal e xpansion a nd s welling of c ured e poxy r esin us ed i n graphite/epoxy c omposite materials," *Journal of Materials Science*, vol. 15, pp. 1736 - 1745, 1980.
- [96] THERMOFLUX. *Tfx-161*. A available: <http://fr.thermoflux.ch/tfx-technology/capteurs/conductifs/tfx-161>
- [97] Sky-Valley-Cabinetry. *How moisture affects Wood*. A available: [http://www.skyvalleycabinetry.com/products/all\\_the\\_details/how\\_moisture\\_affects\\_wood/default.aspx](http://www.skyvalleycabinetry.com/products/all_the_details/how_moisture_affects_wood/default.aspx)